

Title	移流集積法によるコロイド粒子の周期構造形成機構の解明と配列手法の確立(Dissertation_全文)
Author(s)	三野, 泰志
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2013-03-25
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k17604
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

移流集積法によるコロイド粒子の
周期構造形成機構の解明と配列手法の確立

2013 年

三野 泰志

目次

第1章 序論.....	1
1. 本研究の背景.....	1
2. 移流集積法	3
2.1. 原理	3
2.2. 既往の研究.....	4
3. 本論文の目的と内容.....	8
4. 引用文献	9
第2章 移流集積法を用いたストライプ状粒子配列構造の作製	19
1. 緒言	19
2. 実験	19
2.1. 使用した粒子と基板	19
2.2. 粒子の集積.....	20
3. 結果と考察.....	21
3.1. ストライプ構造	21
3.2. 粒子濃度, 粒径が周期構造に及ぼす影響	23
3.3. ストライプ構造形成モデルの検証.....	25
3.4. ミリスケールにおけるメニスカス形状変化の直接観察	27
3.5. 粒子細線の幅の予測	29
4. 結言	32
5. 引用文献	33
第3章 移流集積過程におけるストライプ状粒子配列構造形成の直接観察.....	35
1. 緒言	35
2. 実験	36
2.1. 使用した粒子と基板	36
2.2. 集積過程の直接観察.....	36
3. 結果と考察.....	37
3.1. 光の干渉縞パターンを用いたメニスカスの形状解析	37
3.2. ストライプ構造形成過程の直接観察	38
3.3. メニスカスが切断される瞬間の観察.....	43

3.4. メニスカス先端における対流が破断に及ぼす影響	45
3.5. ストライプ構造形成機構	48
4. 結言	49
5. 引用文献	50
第4章 移流集積過程におけるドット状粒子集積体の自発的周期配列	53
1. 緒言	53
2. 実験方法	54
2.1. 実験に用いたコロイド溶液と基板	54
2.2. 粒子の集積	54
2.3. 集積過程の直接観察	55
2.4. SERS 測定	55
3. 実験結果および考察	55
3.1. ライン状ドット構造	55
3.2. 粒子濃度, 温度が構造に及ぼす影響	59
3.3. 形成過程の直接観察	62
3.4. ライン状ドット構造の形成機構	63
3.5. 表面増強ラマン散乱(SERS)測定	64
4. 結言	65
5. 引用文献	66
第5章 二段階移流集積法を用いたコロイド粒子の格子ネットワーク状配列	69
1. 緒言	69
2. 実験	70
2.1. 実験に用いた粒子と基板	70
2.2. 二段階移流集積法	70
3. 実験結果および考察	71
3.1. 格子構造の作製	71
3.2. 粒子濃度が交点の形成に及ぼす影響	74
3.3. 格子構造形成メカニズム	75
3.4. 二段階移流集積法の汎用性	77
3.5. 格子状ネットワーク構造の透明導電膜への応用	79
4. 結言	80
5. 引用文献	81

第 6 章 液レベル操作式移流集積法を用いたストライプ状粒子配列構造の周期	
制御	83
1. 緒言	83
2. 実験方法	84
2.1. 実験に用いたコロイド溶液と基板	84
2.2. 液レベル操作式移流集積 (CSA-LLM) 法	84
3. 実験結果および考察	85
3.1. 液レベル操作式移流集積法によるストライプ構造の作製	85
3.2. 細線幅の制御	89
3.3. 細線間隔の制御	91
3.4. CSA-LLM 法の汎用性とスケーラビリティ	95
4. 結言	96
5. 引用文献	97
第 7 章 結論	99
使用記号	103
謝辞	105
本研究に関する著者の発表論文	107

第 1 章 序論

1. 本研究の背景

コロイド粒子の自己集積は、古くから **science** として人々の興味の対象で在り続け、現在なお多くの科学者たちの手によって研究が行われている。その間、コロイド粒子の合成技術は飛躍的な進歩を遂げ、粒径や形状、結晶構造の制御された種々の粒子が単分散性の高い状態で生成可能になってきた^[1-5]。それに伴い、コロイド粒子をビルディングブロック(構成要素)として捉え、規則的に集積させることにより新たな機能性材料を創出しようとする試みが、光学材料^[6-12]、電子材料^[13-15]、機能性コーティング^[16-22]、化学^[23,24]、生物^[25-27]など幅広い分野において盛んに行われている。このような新規材料創製に対して、コロイド粒子の「自己集積」^[28,29]を効果的に利用することは、**science** の対象としてだけでなく、**engineering** としての重要性もますます高まっており^[30]、近年、数多くのボトムアップ型粒子配列手法が提案されている。代表的な手法とその特徴を Table 1.1 にまとめた。また、それらの手法によって得られた集積構造の一例を Fig. 1.1 に示す。表からも分かるように、どのような構造配列に対しても効果的な手法は存在せず、対象とする構造に合わせて適切な粒子配列手法を選択することが重要である。

パターン状配列に関しては、インクジェットプリンティング法やテンプレートを利用した粒子配列手法が一般的であるが、そのプロセスは非常に煩雑かつ高コストなものになることが多く、また、粒子や基板に対して汎用性が低いという問題がある。当然、これらの手法でなければ作製できないパターン構造も多数存在するものの(e.g., Fig. 1.1e^[31], Fig. 1.1f^[32])、工学的観点より、比較的シンプルなパターンを大面積に作製する場合についてはインクジェット技術やテンプレートを用いることなく、自己集積プロセスのみで連続的にコロイド粒子を配列可能な手法が望まれる。このような背景から、本研究で着目したのが、蒸発誘起型自己集積現象を利用してコロイド粒子を規則配列させる「移流集積法」である。本法は、後で詳細に述べるように、従来は、連続的な粒子膜の作製に用いられる手法であったが、近年マイクロオーダーの周期構造が自発的に形成されることが見出された^[33,34]。しかしながら、その形成機構は未だ明らかになっていない。これを明らかにし、プロセスの適切な制御が実現できれば、自己集積プロセスのみによるシンプルかつ汎用性の高い、スケラビリティに優れたコロイド粒子のパターン状配列手法の確立という意味において、極めて工学的意義の大きい成果であると考えられる。

Table 1.1. Examples of typical techniques for particle assembly

Method of Assembly	Structure	Cost	Scalability	Versatility	Examples
Sedimentation	3D	Low	Yes	Yes	[10,35-40]
Adsorption	2D	Low	Yes	Yes	[41,42]
Layer-by-Layer	2D, 3D	Medium	Yes	Yes	[20,21,43-45]
Langmuir-Blodgett	2D	Medium	Yes	Limited	[46-49]
Evaporation	2D, 3D	Low	Yes	Yes	[50]
Spin coating	2D	Low	Limited	Yes	[51-56]
Ink-jet printing	Patterned	High	Limited	Limited	[31,57-60]
External force	1D, 2D, 3D	Medium	Limited	Yes	[18,61-68]
Templated assembly	Patterned	Very high	Limited	Limited	[32,69-76]

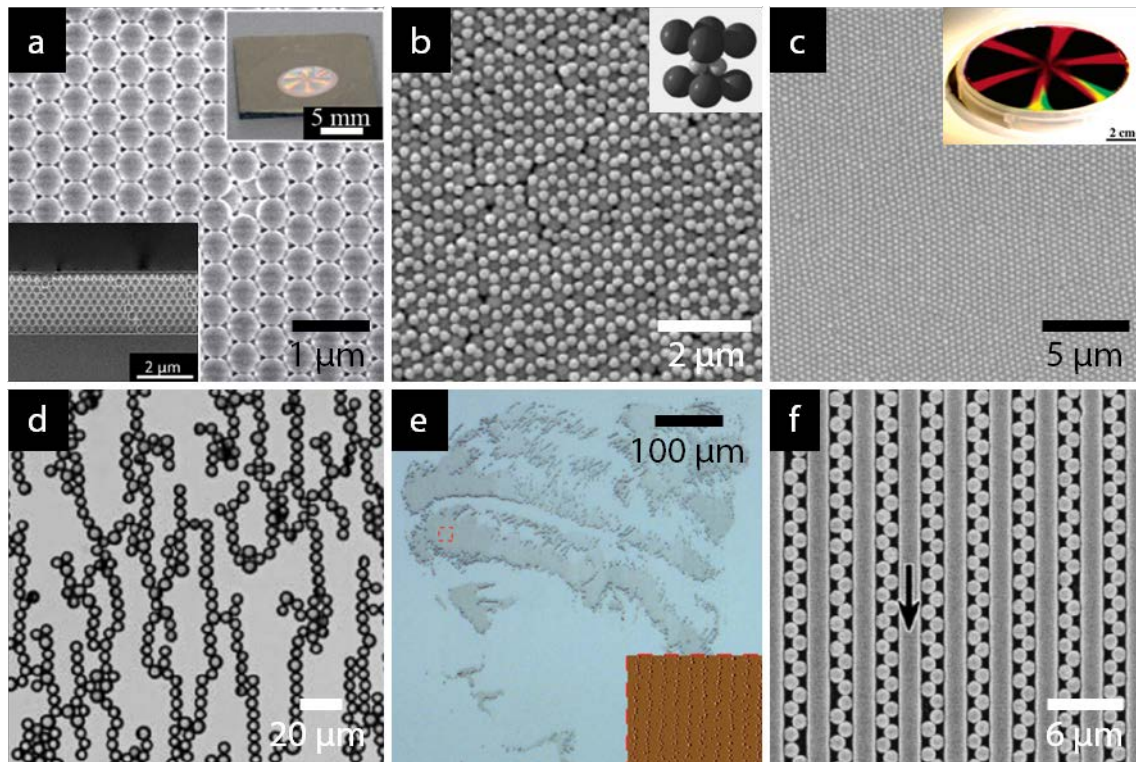


Figure 1.1. Examples of particle assembly techniques. (a) Sedimentation^[39]. (b) Layer-by-Layer technique^[44]. (c) Spin coating^[51]. (d) External force-assisted assembly^[64]. (e) Ink-jet printing^[31]. (f) Template-assisted assembly^[32].

2. 移流集積法

移流集積法は、メニスカス先端からの溶媒の蒸発に誘起される対流により粒子を自己集積させる手法である^[77-80]。コーヒーがこぼれた後に残るリング (Fig. 1.2a, コーヒーリング効果^[81]) やカップの壁に残るコーヒーのシミ (Fig. 1.2b) などは、移流集積過程によって形成された構造の一例である。本手法は、これら日常的に見られる現象にも象徴されるように、液体中に「分散」したコロイド粒子を所望の場所 (基板上) に「集め」、さらに規則的に「配列」可能なことから、コロイド粒子の集積手法として非常に魅力的なプロセスである。以下では、移流集積法の基本的な原理を説明した後、本手法に関する既往の研究を概観していく。

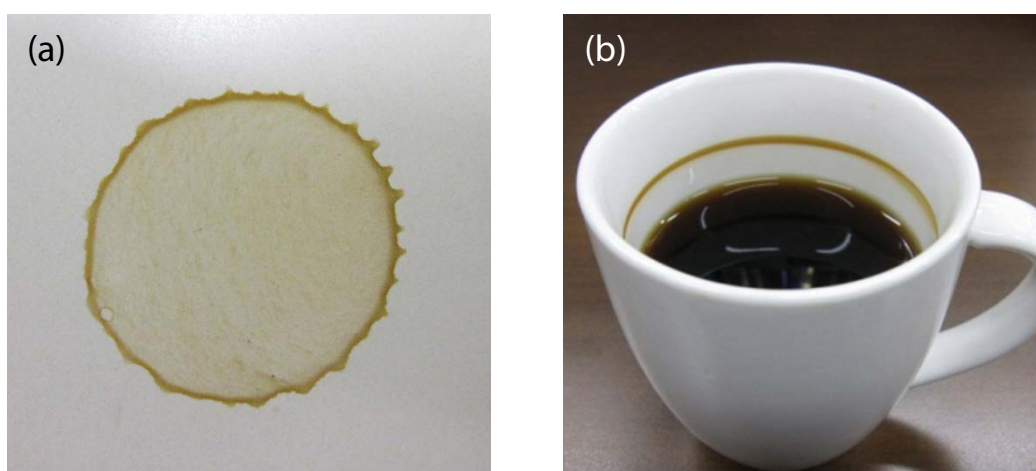


Figure 1.2. Photographs of (a) coffee ring formed on a desk surface and (b) coffee stain formed on the wall of a cup.

2.1. 原理

移流集積現象の原理を、本研究で実施する垂直型の移流集積法の模式図を用いて説明する (Fig. 1.3)。親水性の基板をコロイド溶液に浸したとき (Fig. 1.3a)、基板／溶液／空気の接触線において Fig. 1.3b のようにメニスカスが形成される。メニスカス先端付近から溶媒が蒸発すると、その蒸発で失われた量を補うように接触線に向かって溶媒の対流が発生する。この流れによって、液中に分散している粒子がメニスカスの先端に運ばれる。接触線近傍に運び込まれた粒子の間には、ナノサイズのメニスカスに由来する横毛管力と呼ばれる非常に強い引力が作用し (Fig. 1.3c)、粒子同士が最密に配列していく。その結果、蒸発の進行に伴って液面が下降していくにつれて、最密充填構造の粒子膜が基板上に形成されていく。Fig. 1.2b に示したコーヒーをカップに入れたまま放置したときに壁に残るシミは、この垂直な移流集積過程によって形成された構造の一例である。

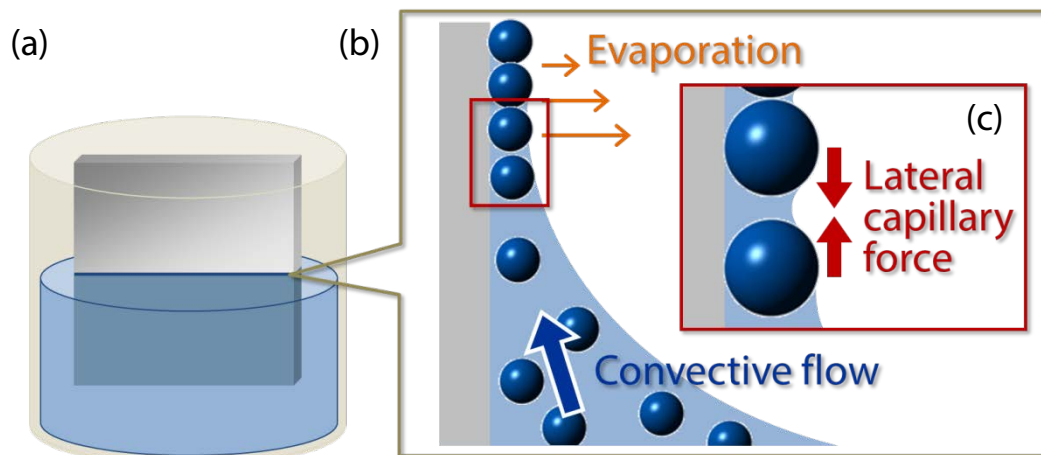


Figure 1.3. Schematic illustration of the convective self-assembly method. In this process, (a) a hydrophilic substrate is immersed in a colloidal suspension, and (b) dispersed particles are transported to the meniscus edge by the convection that compensates for the solvent evaporation from a drying region. (c) The particles then form a close-packed colloidal array owing to the lateral capillary forces acting between them.

2.2. 既往の研究

移流集積法によって形成されるコロイド粒子の集積体は、その構造に基づいて、コロイド粒子膜 (2D)、多層膜／コロイド結晶 (3D)、およびパターン状配列構造の三種類におおよそ分けられる (ここでは、液滴によるリング状集積もパターン状配列に含んだ)。以下で、これらの分類に従って、既往の研究を概観する。

コロイド粒子膜

移流集積現象は、もともと液滴の乾燥過程を対象に盛んに研究が行われていたが、移流集積「法」と呼ばれるようになったのは、1996年にDimitrovとNagayamaによって、基板をコロイド分散液に垂直に浸し、溶媒を蒸発させながら基板を引き上げる操作により均一なコロイド粒子膜を作製する垂直引上げ法が提案されたことに始まる^[77]。それまでは、形成される集積体の大きさは元となる液滴の大きさに制限されていたのに対し、本手法により、原理的にはコロイド粒子膜の連続的な作製が可能となった。さらに、彼らは粒子膜の成長速度 v_c が、溶媒および粒子についての物質収支から次式のように表されることを見出した。

$$v_c = \frac{\beta j_e l \phi}{h(1 - \varepsilon)(1 - \phi)} \quad (1.1)$$

ここで、 β は溶媒の対流に対する粒子の相対速度に関するパラメーターであり、粒子-粒子間および粒子-基板間の相互作用や粒子濃度によって $0 \leq \beta \leq 1$ の範囲で変化する。 j_e は単位蒸発部長

さあたりの溶媒の蒸発速度, ϕ は粒子濃度, l は蒸発部の長さ, そして h と δ はそれぞれ粒子膜の厚さと空隙率である。コロイド粒子膜の作製においては, 膜厚あるいは層数の制御が重要な課題となるが, 本法を用いれば, Eq. 1.1 が示しているように, 粒子濃度 ϕ を増加させる, もしくは基板を引き上げる速度を遅くするという非常に簡便な操作により膜厚や層数の制御が可能となる。

PrevoとVelevは垂直引き上げ法をさらに実用的な形態へと手法の改良を行った^[82,83]。基板の上に配置したブレードによってメニスカスを保持し, そのブレードを水平に引き動かすことによって, メニスカスを基板上で移動させ, 均一な粒子膜の作製を行った。本手法により, コロイド溶液の消費量の大幅な減少と作製時間の短縮に成功した。さらに, 彼らは Eq. 1.1 を用いて, 所望の層数を有する粒子膜を作製するための実際の操作指針を確立した。

これらの手法は, その後, 様々な粒子膜の作製に利用されてきた (Fig. 1.4)^[84-91]。Velev らの研究グループは, 本法の優位性および形成される粒子膜の構造的な特徴を考慮に入れ, 反射防止膜の作製^[92]や生体分子の配列 (Fig. 1.4d)^[93,94]へ適用した。Ko らは, 本法の高い汎用性およびスケラビリティを活かして, グラフェンを膜状に配列させ, 透明導電膜の作製を行った (Fig. 1.4e)

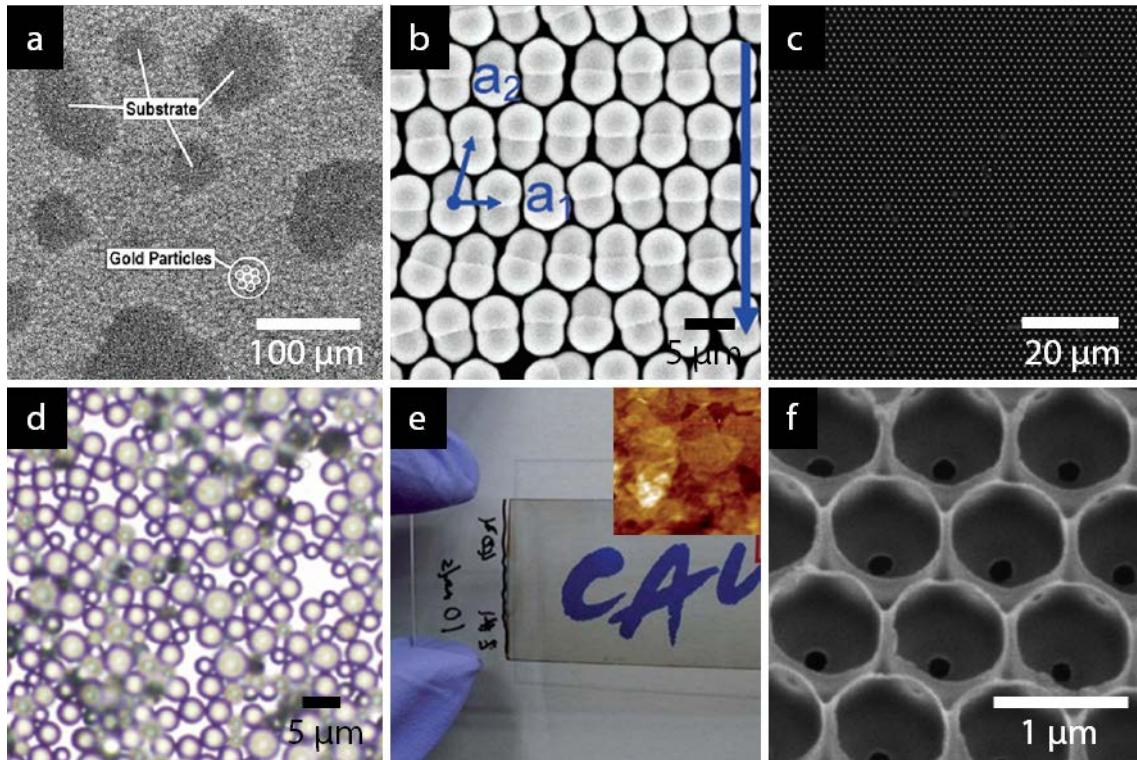


Figure 1.4. Examples of 2D colloidal films fabricated by the convective self-assembly. (a) Monolayer films from gold nanoparticles^[91]. (b) Monolayer films from polystyrene asymmetric dimer colloidal particles^[85]. (c) Centimeter-sized single-domain 2D colloidal crystals in a wedge-shaped cell^[90]. (d) Composite coating from particle-yeast blends^[93]. (e) Chemically derived graphene thin films^[95]. (f) Macroporous polymeric membranes through binary convective deposition^[96].

^[95]。また, Weldon らは, コロイド粒子膜を鋳型として, 生物医学分野において応用が期待される, 数十ナノメートルの孔を有した膜を作製した (Fig. 1.4f) ^[96]。

多層膜／コロイド結晶

Eq. 1.1 より, 粒子濃度 ϕ を増加していくにつれて自ずと粒子膜の厚さ h が増加していくことが分かる。これに従い, Jiang ら (Fig. 1.5a) ^[97]と Vlasov ら (Fig. 1.5b) ^[98]は, 垂直型の移流集積法によりコロイド粒子が三次元に規則的に配列したコロイド結晶の作製を行った。コロイド結晶は, これを鋳型として得られるインバースオパール構造 (Fig. 1.5c) ^[99]も含め, 粒子サイズに応じたナノ～マイクロオーダーの三次元周期構造を有する材料として様々な応用が期待されている。中でも, 周期構造由来の光学特性を利用するフォトニック結晶としての応用は, コロイド粒子の集積に関する研究の中でも最も注目を集める分野の一つとなっている^[100-102]。フォトニック結晶として用いるためには, 結晶構造の欠陥やクラッキングは致命的であるため, その抑止を目的として, 溶媒の影響, ポリマーや界面活性剤などの添加の影響についての研究が数多く報告されている。また, フォトニックバンドギャップの制御のため, 二種類の粒子を混合, あるいは交互に配列させた例も報告されている。これらの研究も, 本法の汎用性の高さを効果的に利用しているものの, 構造の欠陥を無くすことは

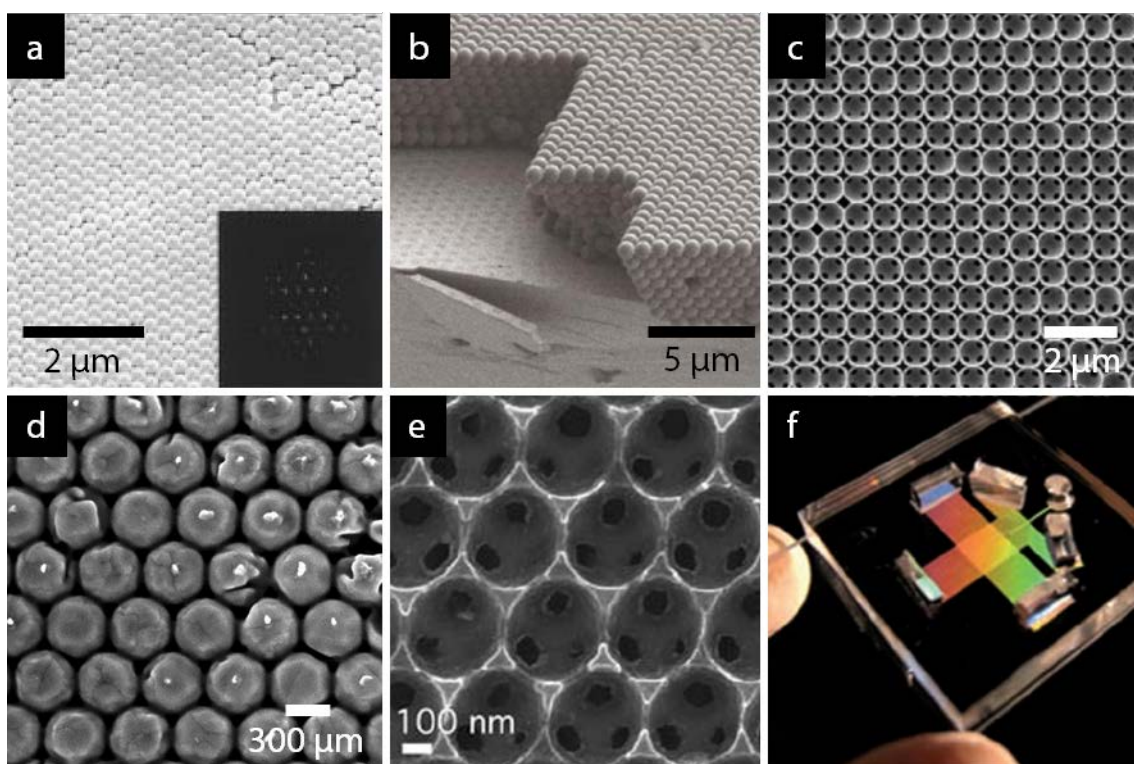


Figure 1.5. Examples of 3D colloidal crystals fabricated by the convective self-assembly. (a) Colloidal crystals fabricated from 298.6-nm particles^[97]. (b) Opal template assembled on a substrate from 855-nm spheres and (c) the resultant photonic crystal^[98]. (d) SEM image of a gold opal^[39]. (e) Nanoreactor consisting of a carbon frame work^[23]. (f) 2D DNA microfractionator based on self-assembled 900-nm silica array^[26].

困難であり、完全なフォトニック結晶作製プロセスの実現には至っていない。フォトニック結晶以外にも、太陽電池用電極材 (Fig. 1.5d)^[39,56]やナノスケールのリアクター (Fig. 1.5e)^[23]、マイクロ流路 (Fig. 1.5f)^[26,103]などへの応用が報告されており、むしろこれらのほうが、構造の規則性に対する要求も比較的 low、本手法に有利な応用展開であるように思われる。

パターン状配列

移流集積法は2次元、3次元的に均一な集積体のみでなく、パターン状に配列した構造も作製可能である。その際、一般的には、予め基板上に準備した化学的^[104-106]あるいは物理的^[107-109]なパターン状のテンプレート(鋳型)に合わせて粒子を集積させていくというアプローチがとられる。従来、鋳型の作製はリソグラフィ技術のみで行われていたが、近年、マイクロコンタクトプリント (Fig. 1.6a)^[110,111]やナノインプリントなど新たな鋳型作製手法が提案され、プロセスの簡略化が可能となった。しかし、なおリソグラフィプロセスを含んでおりパターンの変更が困難であることや、大面積化にあまり適していないといった課題が残っている。ただし、複雑なパターン作製^[112]や粒子数個

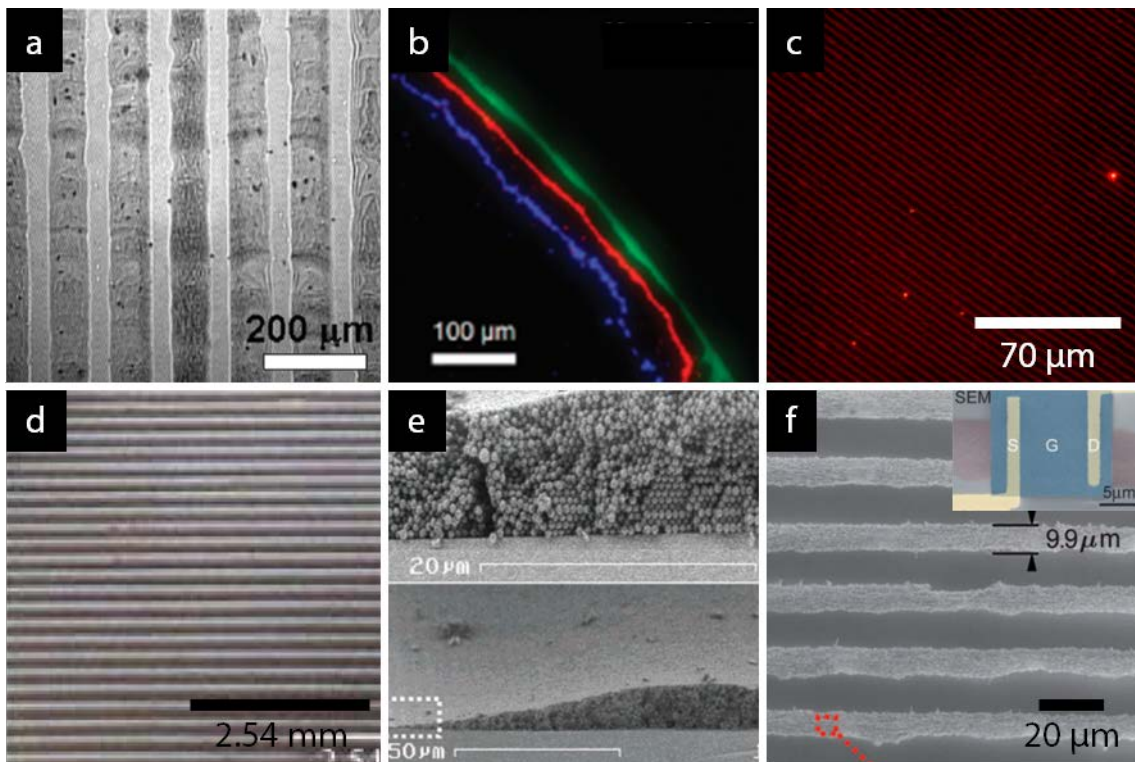


Figure 1.6. Examples of patterned colloidal arrays fabricated by the convective self-assembly. (a) Patterned array of colloidal particles formed through the template-assisted convective assembly^[111]. (b) Nanochromatography driven by the coffee ring effect^[118]. (c) Concentric rings of quantum dots formed in a sphere-on-flat geometry^[121]. (d) Stripe pattern of inorganic nanoparticles^[33]. (e) Stripe pattern of polystyrene particles formed in a cylindrical geometry^[127]. (f) Thin film nanotube transistors based on stripe-patterned semiconducting carbon nanotube arrays^[128].

オーダーでの配列^[113-117]には必要不可欠な手法である。

一方、本研究で対象とする、自己集積現象のみでコロイド粒子のパターン構造を形成させようとする試みも、近年、液滴を中心に注目を集めている。先述のコヒーリングや、多重のリング構造などは実験と理論の双方から数多くの研究がなされている(e.g., Fig. 1.6b^[118])。Linらは、液滴の上に球形やシリンダー形のレンズを置くことにより、ナノ粒子の多重リングを非常に規則的に配列させることに成功している(Fig. 1.6c)^[119-122]。周期構造を大面積に作製する状況においては、液滴ではなく、垂直／水平型の移流集積法が効果的であることは先に述べた通りである。そこで、Girald らは初めて、垂直型移流集積法を用いて酸化マンガナノ粒子のストライプ構造を作製した(Fig. 1.6d)^[33]。以降、同様の周期構造形成がいくつかの研究グループによって報告されている^[34,123-126]。中でも、Abkarian ら(Fig. 1.6e)^[127]や Lin ら^[123,124]による毛細管内部でのストライプ状リング構造の作製、Huang らによるナノワイヤーのストライプ状配列^[128]、Engel らによるカーボンナノチューブによる薄膜トランジスターの作製(Fig. 1.6f)^[14]などは、移流集積法が粒子と基板の両方に対して高い汎用性を有していることを効果的に利用した例として非常に重要である。しかし、本法は未だ制御性という点において心許ない状況にあり、プロセスのスケールアップや連続化には至っていない。この原因としては、パターン構造の形成機構を理解することなく、場当たりの配列方法を改良してきたことが考えられる。やはり、本プロセスの実用化のためには、現象の本質的な理解に立脚した周期構造制御手法の開発が望まれる。

3. 本論文の目的と内容

本研究では、垂直型の移流集積法を用いて、シンプルかつ汎用性が高く、スケーラビリティに優れたコロイド粒子のパターン状配列プロセスを実現することを目的とする。場当たりの制御操作を加えていくのではなく、第一に、周期構造の形成機構を本質から理解する。そして得られた知見に基づいて、周期構造を制御するための操作を作製プロセスに導入することにより、自己集積のみによるテンプレートフリーな粒子のパターン状配列手法の確立を目指す。

以上のような目的のもと、本論文では、まず第 2 章から第 4 章で、粒子濃度、粒径、温度といった種々の因子が周期構造形成に及ぼす影響を系統的に検討し、また形成過程の直接観察を実施し、周期構造形成機構の理解を試みる。その後、得られた結果に基づいて、第 5 章および第 6 章で本法の発展および制御手法の導入を図る。各章で扱う内容は以下の通りである。

第 2 章では、移流集積法を用いたストライプ構造の形成機構の解明を目指す。粒子種や粒子濃度、粒径といった因子が周期構造に及ぼす影響を検討する。得られた結果を基に、周期性(粒子細線の幅、間隔)の予測を可能にする形成モデルを提案し、その定量的な妥当性を確認する。さらに、モデルのポイントとなるメニスカスの形状変化を、粒子細線形成過程をミリスケールで疑似的に再現した系において観察する。

第 3 章では、ストライプ構造形成機構の解明を目指し、粒子集積過程の直接観察を行う。メニ

カスの形状変化はサブミクロンスケールであり、その様子を横から観察することは困難であるため、本研究ではメニスカス表面と基板表面で反射された光の干渉縞パターンを解析することによりメニスカスの形状を求める。粒子細線の層数や温度を変化させた時のメニスカス形状の時間変化を観察、撮影し、動的なメニスカスの切断挙動を明らかにする。

第4章では、ストライプ構造が形成される粒子濃度よりもさらに低い粒子濃度条件下において形成が確認された、粒子のクラスターが周期的に配列した構造(ライン状ドット構造)に着目する。種々の因子が構造に及ぼす影響を検討し、さらに直接観察を行うことにより、その形成過程の解明を試みる。また、金粒子を用いて作製したライン状ドット構造の表面増強ラマン散乱(SERS)活性基板としての応用の可能性について検討を行う。

第5章では、多様な応用が期待できるネットワーク状配列を可能にする手法として、ストライプ構造形成を、基板を90°回転させて二度行う「二段階移流集積法」を提案する。粒子濃度や粒径、粒子種が格子構造、特に交点の構造に与える影響を検討し、形成過程の理解を試みる。さらに、本構造の応用の一例として、銀粒子の格子ネットワーク構造から透明導電膜を作製し、光透過性と導電性により性能評価を行う。

第6章では、垂直型の移流集積法に、溶液の吸引(注入)によって液面の高さを制御する操作を組み込み、ストライプ構造の周期性を自在に制御できる手法の確立を目指す。種々の操作因子が粒子細線の幅と間隔に及ぼす影響を系統的に調べ、得られる周期構造を予測するためのシンプルなモデルを構築する。さらに、第5章で述べる二段階移流集積法と組み合わせ、格子状ネットワーク構造の大面积形成を試みる。

最後に、第7章では本論文の結論として、各章の成果をまとめるとともに今後の展望について述べる。

4. 引用文献

- (1) Skrabalak, S. E.; Xia, Y. Pushing Nanocrystal Synthesis toward Nanomanufacturing. *ACS Nano* **2009**, *3*, 10-15.
- (2) Dendukuri, D.; Doyle, P. S. The Synthesis and Assembly of Polymeric Microparticles Using Microfluidics. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4071-4086.
- (3) Caruso, F. Nanoengineering of Particle Surfaces. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 11-22.
- (4) Xia, Y. N.; Gates, B.; Yin, Y. D.; Lu, Y. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693-713.
- (5) Jun, Y. W.; Choi, J. S.; Cheon, J. Shape Control of Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals through Nonhydrolytic Colloidal Routes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3414-3439.
- (6) Furumi, S.; Fudouzi, H.; Sawada, T. Self-Organized Colloidal Crystals for Photonics and Laser Applications. *Laser & Photon. Rev.* **2010**, *4*, 205-220.

- (7) Mihi, A.; Zhang, C.; Braun, P. V. Transfer of Preformed Three-Dimensional Photonic Crystals onto Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5712-5715.
- (8) Ge, J.; Yin, Y. Responsive Photonic Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492-1522.
- (9) Galisteo-Lopez, J. F.; Ibisate, M.; Sapienza, R.; Froufe-Perez, L. S.; Blanco, A.; Lopez, C. Self-Assembled Photonic Structures. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30-69.
- (10) Blanco, A.; Chomski, E.; Grabtchak, S.; Ibisate, M.; John, S.; Leonard, S. W.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Miguez, H.; Mondia, J. P.; Ozin, G. A.; Toader, O.; van Driel, H. M. Large-Scale Synthesis of a Silicon Photonic Crystal with a Complete Three-Dimensional Bandgap near 1.5 Micrometres. *Nature* **2000**, *405*, 437-440.
- (11) Kim, H.; Ge, J.; Kim, J.; Choi, S.-e.; Lee, H.; Lee, H.; Park, W.; Yin, Y.; Kwon, S. Structural Colour Printing Using a Magnetically Tunable and Lithographically Fixable Photonic Crystal. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 534-540.
- (12) Takeoka, Y. Angle-Independent Structural Coloured Amorphous Arrays. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23299-23309.
- (13) Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 270-274.
- (14) Engel, M.; Small, J. P.; Steiner, M.; Freitag, M.; Green, A. A.; Hersam, M. C.; Avouris, P. Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled, Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2445-2452.
- (15) Kang, S. J.; Kocabas, C.; Ozel, T.; Shim, M.; Pimparkar, N.; Alam, M. A.; Rotkin, S. V.; Rogers, J. A. High-Performance Electronics Using Dense, Perfectly Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 230-236.
- (16) Mittal, M.; Furst, E. M. Electric Field-Directed Convective Assembly of Ellipsoidal Colloidal Particles to Create Optically and Mechanically Anisotropic Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3271-3278.
- (17) Wang, Y.; Chen, L.; Yang, H.; Guo, Q.; Zhou, W.; Tao, M. Spherical Antireflection Coatings by Large-Area Convective Assembly of Monolayer Silica Microspheres. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 85-91.
- (18) Joung, Y. S.; Buie, C. R. Electrophoretic Deposition of Unstable Colloidal Suspensions for Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2011**, *27*, 4156-4163.
- (19) Ellinas, K.; Tserepi, A.; Gogolides, E. From Superamphiphobic to Amphiphilic Polymeric Surfaces with Ordered Hierarchical Roughness Fabricated with Colloidal Lithography and Plasma Nanotexturing. *Langmuir* **2011**, *27*, 3960-3969.
- (20) Zhang, L.; Qiao, Z.-A.; Zheng, M.; Huo, Q.; Sun, J. Rapid and Substrate-Independent Layer-by-Layer Fabrication of Antireflection- and Antifogging-Integrated Coatings. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6125-6130.

- (21) Lee, D.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E. All-Nanoparticle Thin-Film Coatings. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2305-2312.
- (22) Kumnorkaew, P.; Ee, Y. K.; Tansu, N.; Gilchrist, J. F. Investigation of the Deposition of Microsphere Monolayers for Fabrication of Microlens Arrays. *Langmuir* **2008**, *24*, 12150-12157.
- (23) Yoo, W. C.; Kumar, S.; Wang, Z.; Ergang, N. S.; Fan, W.; Karanikolos, G. N.; McCormick, A. V.; Penn, R. L.; Tsapatsis, M.; Stein, A. Nanoscale Reactor Engineering: Hydrothermal Synthesis of Uniform Zeolite Particles in Massively Parallel Reaction Chambers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9096-9099.
- (24) Yagi, M.; Tomita, E.; Sakita, S.; Kuwabara, T.; Nagai, K. Self-Assembly of Active IrO₂ Colloid Catalyst on an ITO Electrode for Efficient Electrochemical Water Oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21489-21491.
- (25) Nakayama, D.; Takeoka, Y.; Watanabe, M.; Kataoka, K. Simple and Precise Preparation of a Porous Gel for a Colorimetric Glucose Sensor by a Templating Technique. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4197-4200.
- (26) Zeng, Y.; He, M.; Harrison, D. J. Microfluidic Self-Patterning of Large-Scale Crystalline Nanoarrays for High-Throughput Continuous DNA Fractionation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6388-6391.
- (27) Wang, B.; Weldon, A. L.; Kumnorkaew, P.; Xu, B.; Gilchrist, J. F.; Cheng, X. Effect of Surface Nanotopography on Immunoaffinity Cell Capture in Microfluidic Devices. *Langmuir* **2011**, *27*, 11229-11237.
- (28) Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales. *Science* **2002**, *295*, 2418-2421.
- (29) Whitesides, G. M.; Boncheva, M. Beyond Molecules: Self-Assembly of Mesoscopic and Macroscopic Components. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4769-4774.
- (30) Velev, O. D.; Gupta, S. Materials Fabricated by Micro- and Nanoparticle Assembly - the Challenging Path from Science to Engineering. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1897-1905.
- (31) Park, J. U.; Hardy, M.; Kang, S. J.; Barton, K.; Adair, K.; Mukhopadhyay, D. K.; Lee, C. Y.; Strano, M. S.; Alleyne, A. G.; Georgiadis, J. G.; Ferreira, P. M.; Rogers, J. A. High-Resolution Electrohydrodynamic Jet Printing. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 782-789.
- (32) Yin, Y. D.; Lu, Y.; Gates, B.; Xia, Y. N. Template-Assisted Self-Assembly: A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8718-8729.
- (33) Giraldo, O.; Durand, J. P.; Ramanan, H.; Laubernds, K.; Suib, S. L.; Tsapatsis, M.; Brock, S. L.; Marquez, M. Dynamic Organization of Inorganic Nanoparticles into Periodic Micrometer-Scale Patterns. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2905-2909.
- (34) Watanabe, S.; Inukai, K.; Mizuta, S.; Miyahara, M. T. Mechanism for Stripe Pattern Formation on Hydrophilic Surfaces by Using Convective Self-Assembly. *Langmuir* **2009**, *25*, 7287-7295.
- (35) van Blaaderen, A.; Ruel, R.; Wiltzius, P. Template-Directed Colloidal Crystallization. *Nature* **1997**,

385, 321-324.

- (36) Mayoral, R.; Requena, J.; Moya, J. S.; Lopez, C.; Cintas, A.; Miguez, H.; Meseguer, F.; Vazquez, L.; Holgado, M.; Blanco, A. 3D Long-Range Ordering in an SiO₂ Submicrometer-Sphere Sintered Superstructure. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 257-260.
- (37) Wang, W.; Gu, B.; Liang, L.; Hamilton, W. A. Fabrication of near-Infrared Photonic Crystals Using Highly-Monodispersed Submicrometer SiO₂ Spheres. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12113-12117.
- (38) Wang, W.; Gu, B. H.; Liang, L. Y.; Hamilton, W. Fabrication of Two- and Three-Dimensional Silica Nanocolloidal Particle Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3400-3404.
- (39) Chae, W. S.; Gough, D. V.; Ham, S. K.; Robinson, D. B.; Braun, P. V. Effect of Ordered Intermediate Porosity on Ion Transport in Hierarchically Nanoporous Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3973-3979.
- (40) Zhu, J. X.; Li, M.; Rogers, R.; Meyer, W.; Ottewill, R. H.; Russell, W. B.; Chaikin, P. M. Crystallization of Hard-Sphere Colloids in Microgravity. *Nature* **1997**, *387*, 883-885.
- (41) Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 735-743.
- (42) Bhatt, K. H.; Velev, O. D. Control and Modeling of the Dielectrophoretic Assembly of on-Chip Nanoparticle Wires. *Langmuir* **2004**, *20*, 467-476.
- (43) Hao, E.; Yang, B.; Zhang, J.; Zhang, X.; Sun, J.; Shen, J. Assembly of Alternating TiO₂/CdS Nanoparticle Composite Films. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1327-1328.
- (44) Velikov, K. P.; Christova, C. G.; Dullens, R. P.; van Blaaderen, A. Layer-by-Layer Growth of Binary Colloidal Crystals. *Science* **2002**, *296*, 106-109.
- (45) Xi, Q.; Chen, X.; Evans, D. G.; Yang, W. Gold Nanoparticle-Embedded Porous Graphene Thin Films Fabricated Via Layer-by-Layer Self-Assembly and Subsequent Thermal Annealing for Electrochemical Sensing. *Langmuir* **2012**, *28*, 9885-9892.
- (46) Tao, A.; Sinsermsuksakul, P.; Yang, P. Tunable Plasmonic Lattices of Silver Nanocrystals. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 435-440.
- (47) Reculosa, S.; Ravaine, S. Synthesis of Colloidal Crystals of Controllable Thickness through the Langmuir-Blodgett Technique. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 598-605.
- (48) Zhu, J.; Yu, Z.; Burkhard, G. F.; Hsu, C.-M.; Connor, S. T.; Xu, Y.; Wang, Q.; McGehee, M.; Fan, S.; Cui, Y. Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 279-282.
- (49) Li, X.; Zhang, G.; Bai, X.; Sun, X.; Wang, X.; Wang, E.; Dai, H. Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 538-542.
- (50) Bigioni, T. P.; Lin, X. M.; Nguyen, T. T.; Corwin, E. I.; Witten, T. A.; Jaeger, H. M. Kinetically Driven Self Assembly of Highly Ordered Nanoparticle Monolayers. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 265-270.
- (51) Jiang, P.; McFarland, M. J. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous

- Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778-13786.
- (52) Mihi, A.; Ocana, M.; Miguez, H. Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2244-2249.
- (53) Jiang, P.; McFarland, M. J. Wafer-Scale Periodic Nanohole Arrays Templated from Two-Dimensional Nonclose-Packed Colloidal Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3710-3711.
- (54) Zhang, J. T.; Wang, L.; Luo, J.; Tikhonov, A.; Kornienko, N.; Asher, S. A. 2-D Array Photonic Crystal Sensing Motif. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9152-9155.
- (55) Lee, K.; Asher, S. A. Photonic Crystal Chemical Sensors: pH and Ionic Strength. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9534-9537.
- (56) Kang, D. J.; Kang, H.; Kim, K.-H.; Kim, B. J. Nanosphere Templated Continuous PEDOT:PSS Films with Low Percolation Threshold for Application in Efficient Polymer Solar Cells. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7902-7909.
- (57) Zhang, L.; Liu, H.; Zhao, Y.; Sun, X.; Wen, Y.; Guo, Y.; Gao, X.; Di, C. A.; Yu, G.; Liu, Y. Inkjet Printing High-Resolution, Large-Area Graphene Patterns by Coffee-Ring Lithography. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 436-440.
- (58) Dua, V.; Surwade, S. P.; Ammu, S.; Agnihotra, S. R.; Jain, S.; Roberts, K. E.; Park, S.; Ruoff, R. S.; Manohar, S. K. All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2154-2157.
- (59) Singh, M.; Haverinen, H. M.; Dhagat, P.; Jabbour, G. E. Inkjet Printing-Process and Its Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 673-685.
- (60) Kong, D.; Le, L. T.; Li, Y.; Zunino, J. L.; Lee, W. Temperature-Dependent Electrical Properties of Graphene Inkjet-Printed on Flexible Materials. *Langmuir* **2012**, *28*, 13467-13472.
- (61) Zhang, K. Q.; Liu, X. Y. In Situ Observation of Colloidal Monolayer Nucleation Driven by an Alternating Electric Field. *Nature* **2004**, *429*, 739-743.
- (62) Velev, O. D.; Bhatt, K. H. On-Chip Micromanipulation and Assembly of Colloidal Particles by Electric Fields. *Soft Matter* **2006**, *2*, 738-750.
- (63) Gupta, S.; Alargova, R. G.; Kilpatrick, P. K.; Velev, O. D. On-Chip Electric Field Driven Assembly of Biocomposites from Live Cells and Functionalized Particles. *Soft Matter* **2008**, *4*, 726-730.
- (64) Gangwal, S.; Pawar, A.; Kretzschmar, I.; Velev, O. D. Programmed Assembly of Metallodielectric Patchy Particles in External Ac Electric Fields. *Soft Matter* **2010**, *6*, 1413-1418.
- (65) Lumsdon, S. O.; Kaler, E. W.; Williams, J. P.; Velev, O. D. Dielectrophoretic Assembly of Oriented and Switchable Two-Dimensional Photonic Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 949-951.
- (66) He, L.; Hu, Y.; Kim, H.; Ge, J.; Kwon, S.; Yin, Y. Magnetic Assembly of Nonmagnetic Particles into Photonic Crystal Structures. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4708-4714.
- (67) Hayward, R. C.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. Electrophoretic Assembly of Colloidal Crystals with Optically Tunable Micropatterns. *Nature* **2000**, *404*, 56-59.

- (68) Ho, C.-T.; Lin, R.-Z.; Chang, W.-Y.; Chang, H.-Y.; Liu, C.-H. Rapid Heterogeneous Liver-Cell on-Chip Patterning Via the Enhanced Field-Induced Dielectrophoresis Trap. *Lab Chip* **2006**, *6*, 724-734.
- (69) Kraus, T.; Malaquin, L.; Delamarche, E.; Schmid, H.; Spencer, N. D.; Wolf, H. Closing the Gap between Self-Assembly and Microsystems Using Self-Assembly, Transfer, and Integration of Particles. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2438-2442.
- (70) Junkin, M.; Watson, J.; Geest, J. P. V.; Wong, P. K. Template-Guided Self-Assembly of Colloidal Quantum Dots Using Plasma Lithography. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1247-1251.
- (71) Yang, Y.; Volmering, J.; Junkin, M.; Wong, P. K. Comparative Assembly of Colloidal Quantum Dots on Surface Templates Patterned by Plasma Lithography. *Soft Matter* **2011**, *7*, 10085-10090.
- (72) Cau, J.-C.; Cerf, A.; Thibault, C.; Geneviève, M.; Séverac, C.; Peyrade, J.-P.; Vieu, C. Chemical Engineering of Silicon Oxide Surfaces Using Micro-Contact Printing for Localizing Adsorption Events of Nanoparticles, Dendrimers and Bacteria. *Microelectron. Eng.* **2008**, *85*, 1143-1146.
- (73) Kuemin, C.; Cathrein Huckstadt, K.; Lortscher, E.; Rey, A.; Decker, A.; Spencer, N. D.; Wolf, H. Selective Assembly of Sub-Micrometer Polymer Particles. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2804-2808.
- (74) Kuemin, C.; Stutz, R.; Spencer, N. D.; Wolf, H. Precise Placement of Gold Nanorods by Capillary Assembly. *Langmuir* **2011**, *27*, 6305-6310.
- (75) Yin, Y. D.; Xia, Y. N. Self-Assembly of Spherical Colloids into Helical Chains with Well-Controlled Handedness. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2048-2049.
- (76) Onses, M. S.; Liu, C. C.; Thode, C. J.; Nealey, P. F. Highly Selective Immobilization of Au Nanoparticles onto Isolated and Dense Nanopatterns of Poly(2-Vinyl Pyridine) Brushes Down to Single-Particle Resolution. *Langmuir* **2012**, *28*, 7299-7307.
- (77) Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir* **1996**, *12*, 1303-1311.
- (78) Denkov, N. D.; Velev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K. 2-Dimensional Crystallization. *Nature* **1993**, *361*, 26.
- (79) Denkov, N.; Velev, O.; Kralchevski, P.; Ivanov, I.; Yoshimura, H.; Nagayama, K. Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates. *Langmuir* **1992**, *8*, 3183-3190.
- (80) Norris, D. J.; Arlinghaus, E. G.; Meng, L. L.; Heiny, R.; Scriven, L. E. Opaline Photonic Crystals: How Does Self-Assembly Work? *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1393-1399.
- (81) Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops. *Nature* **1997**, *389*, 827-829.
- (82) Prevo, B. G.; Velev, O. D. Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions. *Langmuir* **2004**, *20*, 2099-2107.
- (83) Prevo, B. G.; Kuncicky, D. M.; Velev, O. D. Engineered Deposition of Coatings from Nano- and Micro-Particles: A Brief Review of Convective Assembly at High Volume Fraction. *Colloids Surf., A*

2007, *311*, 2-10.

- (84) Chen, K.; Stoianov, S. V.; Bangerter, J.; Robinson, H. D. Restricted Meniscus Convective Self-Assembly. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344*, 315-320.
- (85) Hosein, I. D.; Liddell, C. M. Convectively Assembled Asymmetric Dimer-Based Colloidal Crystals. *Langmuir* **2007**, *23*, 10479-10485.
- (86) Sun, J.; Li, Y. Y.; Dong, H.; Zhan, P.; Tang, C. J.; Zhu, M. W.; Wang, Z. L. Fabrication and Light-Transmission Properties of Monolayer Square Symmetric Colloidal Crystals Via Controlled Convective Self-Assembly on 1D Grooves. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 123-128.
- (87) Kleinert, J.; Kim, S.; Velev, O. D. Electric-Field-Assisted Convective Assembly of Colloidal Crystal Coatings. *Langmuir* **2010**, *26*, 10380-10385.
- (88) Kumnorkaew, P.; Gilchrist, J. F. Effect of Nanoparticle Concentration on the Convective Deposition of Binary Suspensions. *Langmuir* **2009**, *25*, 6070-6075.
- (89) Kumnorkaew, P.; Weldon, A. L.; Gilchrist, J. F. Matching Constituent Fluxes for Convective Deposition of Binary Suspensions. *Langmuir* **2010**, *26*, 2401-2405.
- (90) Sun, J.; Tang, C. J.; Zhan, P.; Han, Z. L.; Cao, Z. S.; Wang, Z. L. Fabrication of Centimeter-Sized Single-Domain Two-Dimensional Colloidal Crystals in a Wedge-Shaped Cell under Capillary Forces. *Langmuir* **2010**, *26*, 7859-7864.
- (91) Tilley, R. D.; Saito, S. Preparation of Large Scale Monolayers of Gold Nanoparticles on Modified Silicon Substrates Using a Controlled Pulling Method. *Langmuir* **2003**, *19*, 5115-5120.
- (92) Prevo, B. G.; Hon, E. W.; Velev, O. D. Assembly and Characterization of Colloid-Based Antireflective Coatings on Multicrystalline Silicon Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 791-799.
- (93) Jenkins, J. S.; Flickinger, M. C.; Velev, O. D. Deposition of Composite Coatings from Particle-Particle and Particle-Yeast Blends by Convective-Sedimentation Assembly. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *380*, 192-200.
- (94) Jerrim, L. B.; Velev, O. D. Deposition of Coatings from Live Yeast Cells and Large Particles by "Convective-Sedimentation" Assembly. *Langmuir* **2009**, *25*, 5692-5702.
- (95) Ko, Y. U.; Cho, S.-r.; Choi, K. S.; Park, Y.; Kim, S. T.; Kim, N. H.; Kim, S. Y.; Chang, S. T. Microlitre Scale Solution Processing for Controlled, Rapid Fabrication of Chemically Derived Graphene Thin Films. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3606-3613.
- (96) Weldon, A. L.; Kumnorkaew, P.; Wang, B.; Cheng, X.; Gilchrist, J. F. Fabrication of Macroporous Polymeric Membranes through Binary Convective Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4532-4540.
- (97) Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132-2140.
- (98) Vlasov, Y. A.; Bo, X. Z.; Sturm, J. C.; Norris, D. J. On-Chip Natural Assembly of Silicon Photonic Bandgap Crystals. *Nature* **2001**, *414*, 289-293.

- (99) Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. Morphological Control in Colloidal Crystal Templating of Inverse Opals, Hierarchical Structures, and Shaped Particles. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649-666.
- (100) Arsenault, A. C.; Puzzo, D. P.; Manners, I.; Ozin, G. A. Photonic-Crystal Full-Colour Displays. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 468-472.
- (101) Ding, T.; Song, K.; Clays, K.; Tung, C.-H. Fabrication of 3D Photonic Crystals of Ellipsoids: Convective Self-Assembly in Magnetic Field. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1936-1940.
- (102) Deleuze, C.; Sarrat, B.; Ehrenfeld, F.; Perquis, S.; Derail, C.; Billon, L. Photonic Properties of Hybrid Colloidal Crystals Fabricated by a Rapid Dip-Coating Process. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10681-10689.
- (103) Zheng, S.; Ross, E.; Legg, M. A.; Wirth, M. J. High-Speed Electroseparations inside Silica Colloidal Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9016-9017.
- (104) Cha, N. G.; Echegoyen, Y.; Kim, T. H.; Park, J. G.; Busnaina, A. A. Convective Assembly and Dry Transfer of Nanoparticles Using Hydrophobic/Hydrophilic Monolayer Templates. *Langmuir* **2009**, *25*, 11375-11382.
- (105) Masuda, Y.; Itoh, T.; Koumoto, K. Self-Assembly Patterning of Silica Colloidal Crystals. *Langmuir* **2005**, *21*, 4478-4481.
- (106) Karakurt, I.; Leiderer, P.; Boneberg, J. Size-Dependent Self-Organization of Colloidal Particles on Chemically Patterned Surfaces. *Langmuir* **2006**, *22*, 2415-2417.
- (107) Fustin, C. A.; Glasser, G.; Spiess, H. W.; Jonas, U. Site-Selective Growth of Colloidal Crystals with Photonic Properties on Chemically Patterned Surfaces. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1025-1028.
- (108) Fustin, C. A.; Glasser, G.; Spiess, H. W.; Jonas, U. Parameters Influencing the Templated Growth of Colloidal Crystals on Chemically Patterned Surfaces. *Langmuir* **2004**, *20*, 9114-9123.
- (109) Sun, Y. J.; Walker, G. C. Two-Dimensional Self-Assembly of Latex Particles in Wetting Films on Patterned Polymer Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2217-2223.
- (110) Thomson, N. R.; Bower, C. L.; McComb, D. W. Identification of Mechanisms Competing with Self-Assembly During Directed Colloidal Deposition. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2500-2505.
- (111) Thomson, N. R.; McLachlan, M. A.; Bower, C. L.; McComb, D. W. Formation of Patterned Arrays of Polystyrene Colloidal Crystal Structures on Flexible Functional Substrates. *Langmuir* **2009**, *25*, 11344-11350.
- (112) Pinedo Rivera, T.; Lecarme, O.; Hartmann, J.; Rossitto, E.; Berton, K.; Peyrade, D. Assisted Convective-Capillary Force Assembly of Gold Colloids in a Microfluidic Cell: Plasmonic Properties of Deterministic Nanostructures. *J. Vac. Sci. Technol., B* **2008**, *26*, 2513-2519.
- (113) Malaquin, L.; Kraus, T.; Schmid, H.; Delamarche, E.; Wolf, H. Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. *Langmuir* **2007**, *23*, 11513-11521.
- (114) Rivera, T. P.; Lecarme, O.; Hartmann, J.; Inglebert, R. L.; Peyrade, D. Spectroscopic Studies of Plasmonic Interactions in Colloidal Dimers Fabricated by Convective-Capillary Force Assembly.

Microelectron. Eng. **2009**, *86*, 1089-1092.

(115) Kraus, T.; Malaquin, L.; Schmid, H.; Riess, W.; Spencer, N. D.; Wolf, H. Nanoparticle Printing with Single-Particle Resolution. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 570-576.

(116) Fanizza, E.; Malaquin, L.; Kraus, T.; Wolf, H.; Striccoli, M.; Micali, N.; Taurino, A.; Agostiano, A.; Curri, M. L. Precision Patterning with Luminescent Nanocrystal-Functionalized Beads. *Langmuir* **2010**, *26*, 14294-14300.

(117) Liberman, V.; Yilmaz, C.; Bloomstein, T. M.; Somu, S.; Echegoyen, Y.; Busnaina, A.; Cann, S. G.; Krohn, K. E.; Marchant, M. F.; Rothschild, M. A Nanoparticle Convective Directed Assembly Process for the Fabrication of Periodic Surface Enhanced Raman Spectroscopy Substrates. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4298-4302.

(118) Wong, T. S.; Chen, T. H.; Shen, X.; Ho, C. M. Nanochromatography Driven by the Coffee Ring Effect. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1871-1873.

(119) Han, W.; Byun, M.; Lin, Z. Assembling and Positioning Latex Nanoparticles Via Controlled Evaporative Self-Assembly. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16968-16972.

(120) Xu, J.; Xia, J.; Lin, Z. Evaporation-Induced Self-Assembly of Nanoparticles from a Sphere-on-Flat Geometry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1860-1863.

(121) Byun, M.; Wang, J.; Lin, Z. Massively Ordered Microstructures Composed of Magnetic Nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 264014.

(122) Kwon, S. W.; Kim, T. Y.; Kim, Y.; Byun, M.; Lin, Z.; Suh, K. S.; Yoon, D. H.; Yang, W. S. Micro-Patterns of Reduced Graphene Oxide (RG-O) Platelets Crafted by a Self-Assembled Template. *Soft Matter* **2011**, *7*, 6811-6815.

(123) Lin, Y.; Balizan, E.; Lee, L. A.; Niu, Z.; Wang, Q. Self-Assembly of Rodlike Bio-Nanoparticles in Capillary Tubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 868-872.

(124) Lin, Y.; Su, Z.; Balizan, E.; Niu, Z.; Wang, Q. Controlled Assembly of Protein in Glass Capillary. *Langmuir* **2010**, *26*, 12803-12809.

(125) Masuda, Y.; Itoh, T.; Itoh, M.; Koumoto, K. Self-Assembly Patterning of Colloidal Crystals Constructed from Opal Structure or NaCl Structure. *Langmuir* **2004**, *20*, 5588-5592.

(126) Xiao, L.; Wei, J.; Gao, Y.; Yang, D.; Li, H. Formation of Gradient Multiwalled Carbon Nanotube Stripe Patterns by Using Evaporation-Induced Self-Assembly. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3811-3817.

(127) Abkarian, M.; Nunes, J.; Stone, H. A. Colloidal Crystallization and Banding in a Cylindrical Geometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5978-5979.

(128) Huang, J.; Fan, R.; Connor, S.; Yang, P. One-Step Patterning of Aligned Nanowire Arrays by Programmed Dip Coating. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2414-2417.

第 2 章

移流集積法を用いた

ストライプ状粒子配列構造の作製

1. 緒言

本論文で注目している、垂直型の移流集積では基板に予め用意しておくテンプレートや特別な外場を利用することなく、マイクロオーダーの周期性を持つストライプ状粒子配列膜(以下、ストライプ構造と呼ぶ)が自己集積的に形成される。このような構造は、フォトニクス材料や細胞アレイ用基板^[1]、マイクロ流路^[2,3]、センサーなどへの応用が期待されるため、得られるストライプ構造は cm^2 オーダー以上の範囲にわたって均一であることが求められる。Watanabeらは親水性基板を用いることにより非常に規則性の高いストライプ構造が形成されることを見出した。さらに、メニスカスの形状変化に着目したストライプ構造形成モデルを提案し、粒子細線の間隔の予測に成功している^[4]。一方、細線幅の予測については未だ予測が困難な状態にある。

本章では、移流集積法を用いたコロイド粒子のストライプ構造形成機構についての検討を行う。集積を行う環境および条件は(適宜変更を加えるもの)のおおよそ Watanabe らの方法に従って、ストライプ構造を作製する。粒子濃度、粒径、粒子種を系統的に変化させて集積を行い、それらの因子が形成される周期構造に及ぼす影響を明らかにする。得られる結果を用いて、Watanabe らのストライプ構造形成モデルの更なる妥当性を検証し、さらに発展させて粒子細線の幅の予測を可能にする定量的なモデルを提案する。

2. 実験

2.1. 使用した粒子と基板

粒子は、粒径 45, 120, 270, 570 nm のシリカ粒子(カタロイド SI-45P, スフェリカスラリー 120, 300, 550, すべて触媒化成工業(株))と 200 nm のポリスチレンラテックス(PSL)粒子(Polybead ポリスチレンミクロスフェア, Polysciences Inc., PA), 20 nm の金粒子(ファインスフェアゴールド W101, 日本ペイント(株)), 10-15 nm の銀粒子(ファインスフェア SVW001, 日本ペイント(株))(以上、粒径は

公称値), グラフェン^[5]を用いた。これらの粒子は全て水分散液として調達し, 超純水 (Direct Q3 UV Water Purification System, Millipore Corp., MA)を用いて, 所望の粒子濃度 ϕ [m^3 -粒子/ m^3 -溶液]に調整して用いた。

粒子を配列させる基板には, カバーガラス($18 \times 18 \text{ mm}^2$, 松浪硝子工業(株))とおよそ $18 \times 18 \text{ mm}^2$ に切断したシリコンウェハ((株)SUMCO)を用いた。これらの基板は, 予備洗浄としてアセトン(特級, キンダ化学(株)), エタノール(特級, キンダ化学(株)), 純水の順にそれぞれ 5 分間の超音波洗浄を行い, そのまま純水中で保存した。実験直前に, 圧縮空気乾燥させた後, プラズマ洗浄を 3 分間施し表面を親水化した。第 3 章で詳しく説明するが, メニスカス先端部における光の干渉縞パターンから基板の接触角を求めたところ, 温度 $T = 60^\circ\text{C}$ において, およそ 5° であった。

2.2. 粒子の集積

垂直型移流集積法を用いた粒子集積実験の概略図を Fig. 2.1 に示す。濃度を調整したコロイド分散液 18 mL を 20 mL ビーカーに入れ, 温度を $T = 60^\circ\text{C}$ に保ったインキュベーター (Incubator IS600, ヤマト科学(株))内に置き, そこへプラズマ洗浄を施した基板を垂直に浸して固定した。蒸発が起こると, 液面が下降していく一方, 分散している粒子が溶媒の対流によってメニスカス先端に運ばれ, 基板上に堆積していく。インキュベーター内の湿度制御は行っていないが, 湿度は実験を通して 10% 以下に保たれていることを確認した。実験の前後における溶液の質量を測定し, その減少速度から蒸発速度を求めたところ, $0.24 \pm 0.01 \mu\text{m/s}$ であった。

形成された構造は, デジタルマイクロスコープ (VHX-600, (株)キーエンス) および走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6700F, JEOL(株))を用いて観察した。

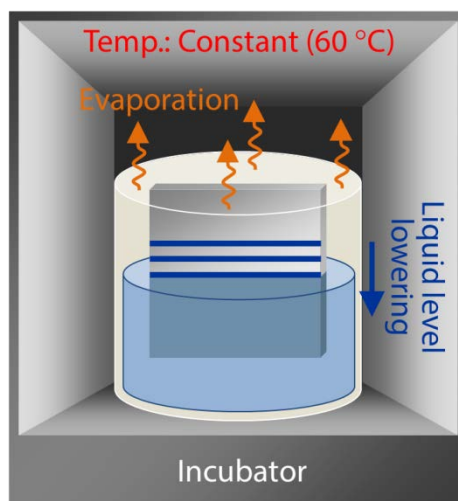


Figure 2.1. Schematic illustrations of the experimental setup for the fabrication of stripe patterned colloidal film.

3. 結果と考察

3.1. ストライプ構造

垂直型移流集積法を用いて粒子を配列させたとき、粒子濃度が高い条件では多層の連続膜が形成される。この条件から粒子濃度を低くしていくと、粒子膜の層数は減少していき、やがて連続な粒子膜を形成できなくなったとき、粒子膜が不連続に形成されたストライプ構造が現れる。ストライプ構造の一例として、粒径 120 nm のシリカ粒子を用いて、 $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$, $T = 60^\circ\text{C}$ の条件でカバ

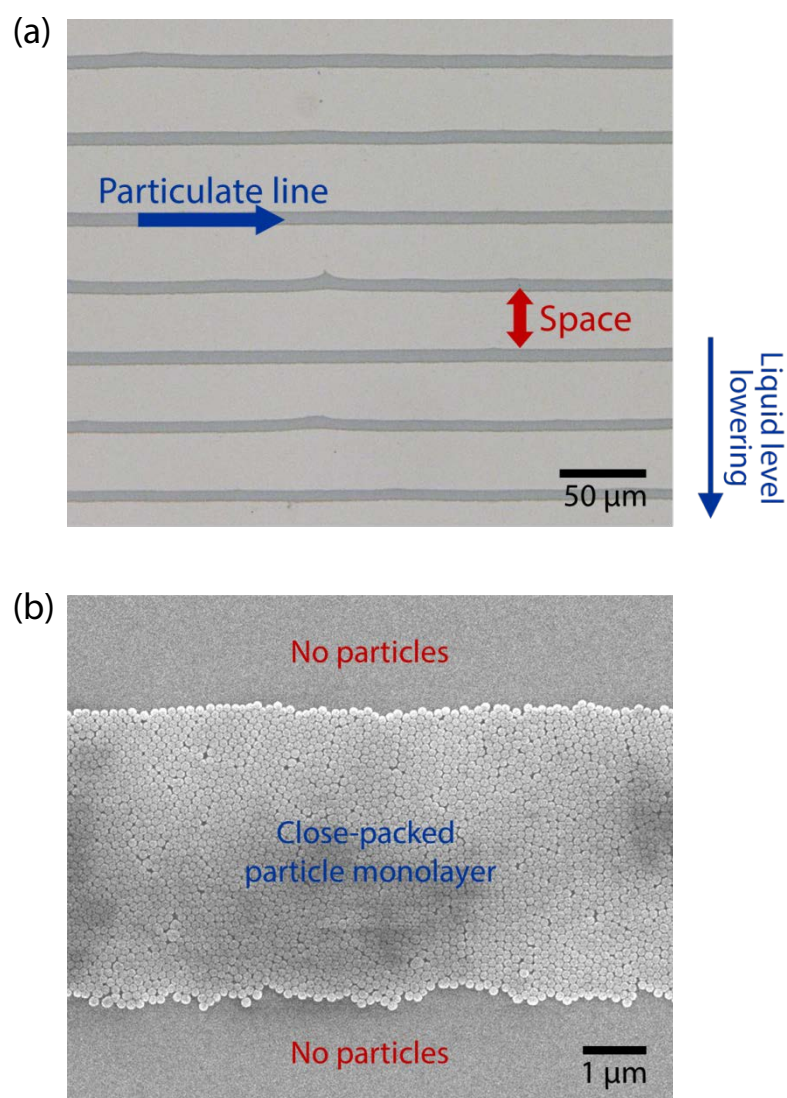


Figure 2.2. (a) Optical micrograph and (b) magnified SEM image of stripe pattern of 120 nm silica particles prepared on a glass substrate at $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$ and 60°C . The arrow beside the image indicates the direction of the liquid level lowering.

ーガラス基板上に作製した構造を Fig. 2.2 に示す。本構造は、液面に平行な、同じ幅をもつ粒子膜の細線（粒子細線）が、液面の下降方向に等間隔に並んだ構造であることが分かった (Fig. 2.2a)。また、SEM を用いて拡大観察したところ、粒子細線は最密充填構造をとった粒子の単層膜であり (Fig. 2.2b)、細線間には粒子が堆積していないことが確認された。本構造は、基板上に予め作製する化学的、物理的なテンプレートなどはいずれに「自己集積」のみによって形成されたにもかかわらず、マイクロオーダーの非常に規則的な周期構造を有している。

PSL 粒子 (200 nm, $\phi = 1.0 \times 10^{-4}$, Fig. 2.3a), 金粒子 (20 nm, $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$, Fig. 2.3b), 銀粒子 (10–15 nm, $\phi = 5.0 \times 10^{-6}$, Fig. 2.3c), グラフェン (重量濃度 $C = 0.01$ wt%, Fig. 2.3d) を用いて、カバーガラス基板にストライプ構造の作製を行った。得られた構造は、粒径 120 nm のシリカ粒子から

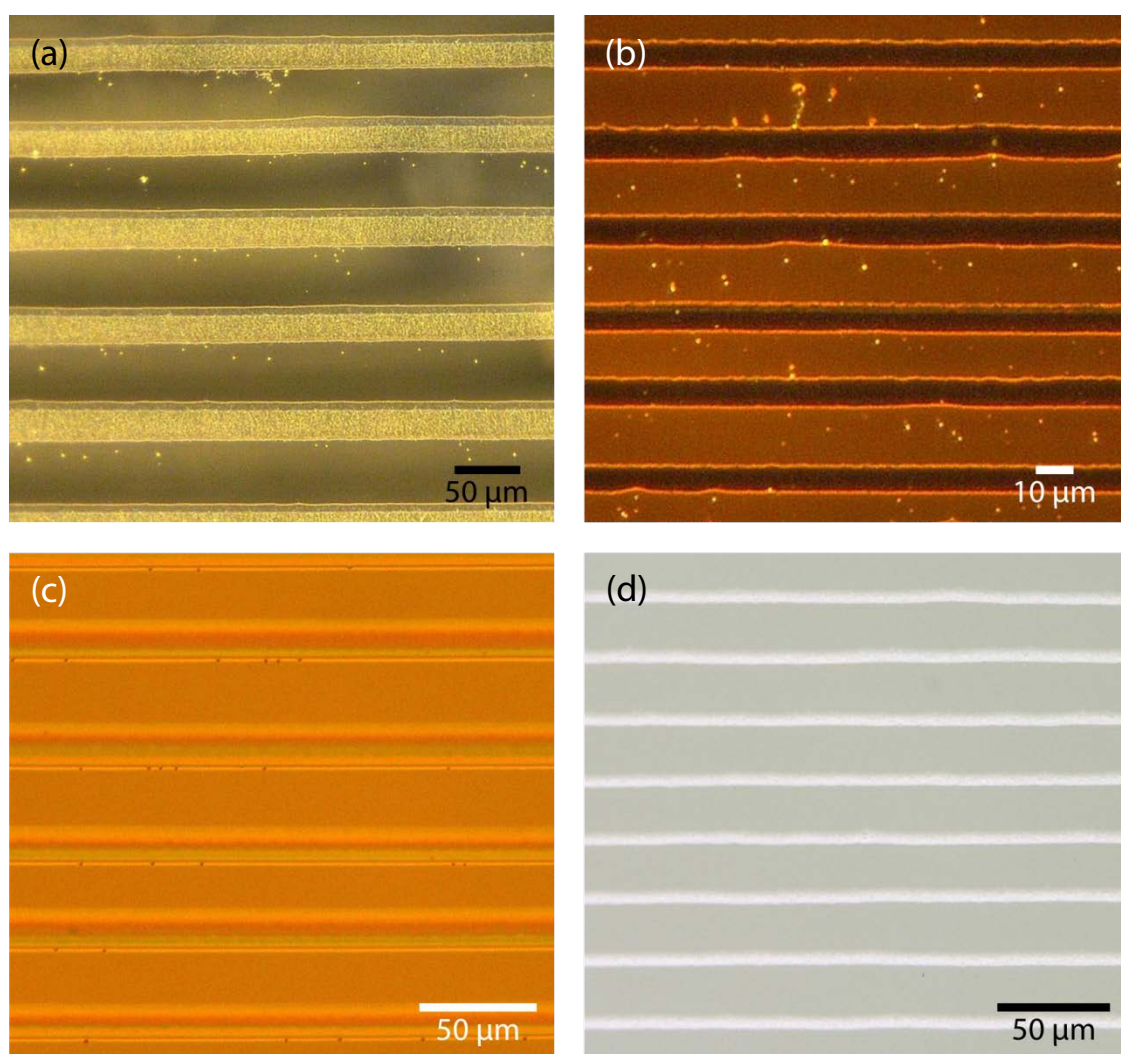


Figure 2.3. Optical micrographs of stripe patterns obtained on glass substrates from (a) 200 nm PSL particle suspension of $\phi = 1.0 \times 10^{-4}$, (b) 20 nm gold particle suspension of $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$, (c) 10–15 nm silver particle suspension of $\phi = 5.0 \times 10^{-6}$, and (d) graphene suspension of $C = 0.01$ wt%.

形成された構造と同様に非常に高い規則性を示すことが分かった。このことより、ストライプ構造は粒子種や粒径、形状によらず、連続膜が形成される粒子濃度よりも低い粒子濃度条件において一般に形成される構造であるといえる。

3.2. 粒子濃度, 粒径が周期構造に及ぼす影響

粒径 120 nm のシリカ粒子を用いて、粒子濃度 $\phi = 5.0 \times 10^{-6}$, 3.0×10^{-5} , 5.0×10^{-5} の条件で、シリコンウェハ基板上に作製したストライプ構造の光学像を Fig. 2.4 に示す。ここで、粒子細線の色が変化しているのは可視光の干渉に因るもので、粒子膜の層数に応じて発色が異なる^[6]。SEM で確認したところ、青灰色は単層(a)、黄色は二層(b)、紫色は三層(c)の粒子膜であった。また、多層の粒子細線の上端部に見られる色の変化は、細線が傾斜を持つためである。これらより、粒子濃度の増加とともに、粒子細線の幅は増加し、またその層数も増加していることがわかる。同様の傾向は、粒径 270, 570 nm のシリカ粒子を用いて作製したストライプ構造においても見られた。この結果は、定性的には、粒子濃度が高いほど移流によってメニスカスの先端に運び込まれる粒子の数が多くなるためと説明できるが、実際の現象はさらに複雑である。すなわち、細線幅の定量的な予測を行うためには、層数の変化による粒子細線の成長速度の変化や粒子細線一本の形成時間を考慮する必要があると考えられる。これについてはメニスカスの切断挙動を検討した後に再び詳細な考察を行う(3.5 項)。

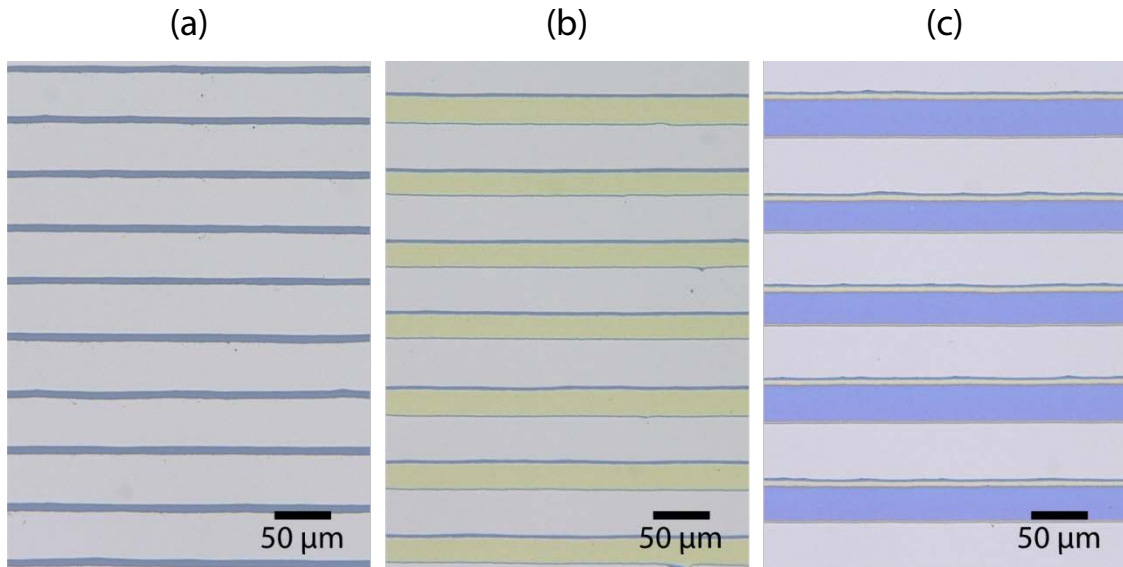


Figure 2.4. Optical micrographs of stripe patterns fabricated on silicon wafers at 60 °C from 120 nm silica particle suspensions of (a) $\phi = 5.0 \times 10^{-6}$, (b) $\phi = 3.0 \times 10^{-5}$, and (c) $\phi = 5.0 \times 10^{-5}$. In these optical micrographs, the color of the particulate lines comes from the light interference and varies depending on the number of particle layers. (a) Monolayer. (b) Bilayer. (c) Trilayer.

粒子細線の幅と層数が粒子濃度とともに増加する一方で、細線間隔は粒子濃度には依存せず、層数の増加に伴って増加した。粒径 45, 120, 270, 570 nm のシリカ粒子それぞれについて、粒子濃度を適当に調整して作製した単，二，三層ストライプ構造の細線間隔を Fig. 2.5a に示す。細線間隔は、層数の増加に加えて粒径の増加に対しても増大していることから、粒子細線の厚さに依

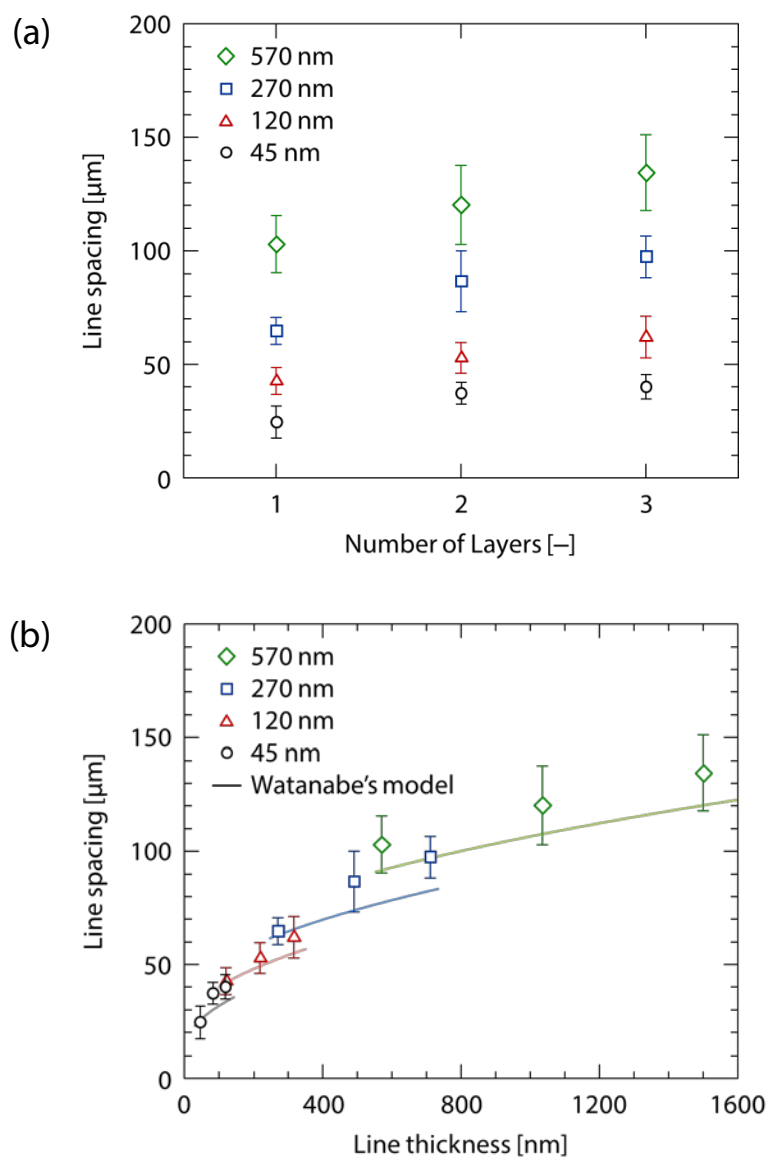


Figure 2.5. (a) Relation between the layer number of particulate line and the line spacing of stripe patterns fabricated on silicon wafers from 45, 120, 270, and 570 nm silica suspensions. (b) Relation between the particulate line thickness calculated by Eq. 2.1 and the line spacing.

存していることが推察される。そこで、 n 層の最密充填構造の粒子細線の厚さ h を

$$h = d \left\{ 1 + \sqrt{\frac{2}{3}}(n - 1) \right\} \quad (2.1)$$

によって求め、細線間隔を厚さ h に対して整理しなおした (Fig. 2.5b)。これより、細線間隔は細線厚さ h の増大に伴って広くなっており、さらに、この関係は線形的ではなく、変化が次第に緩やかになっていくことが分かった。以降では、このような特徴的な変化を示す周期構造の予測モデルについて考える。

3.3. ストライプ構造形成モデルの検証

移流集積過程における周期構造の形成は“stick-slip”現象と呼ばれ、接触線が基板に留められ (stick) 粒子膜の堆積が始まり、やがてあるタイミングで接触線が瞬間的に滑り動く (slip) という一連の運動が繰り返し起こることに因ると一般に言われている^[7-10]。このような描像に基づいて細線間隔を予測しようとする試みがなされてきたが、その多くは粒子細線とメニスカスの接触線に働く力のバランスに着目している。粒子堆積物によるメニスカスの保持力は一定であるのに対して、メニスカスが引き伸ばされるにつれて表面張力の下向き成分が増加していき、やがてそのバランスが崩れたときに接触線が粒子細線から外れて (depin) 滑り動く。しかし、保持力は粒子細線が厚くなっても変わらないため、このモデルでは細線間隔が粒子細線の厚さとともに増加するという実験結果を説明することができない。

それに対して、Watanabe らは、メニスカスの形状変化に着目した新たなストライプ構造形成モデルを提案している (Fig. 2.6)^[4]。蒸発に誘起された対流によってメニスカス先端に運び込まれた粒子が細線を形成していく際 (i)、本研究のように粒子濃度が低い条件では粒子の移流量が少ないために、粒子細線の成長速度が蒸発による液面の下降速度に比べて遅くなる。そのため、蒸発の進行に伴い、接触線 (粒子細線の下端) と液面との距離が拡大し、メニスカスが下に引き伸ばされていく (ii)。この変化を準静的過程と見なすと、メニスカスの形状は静水力学的に決定し、(ii,iii) のように基板に向かって次第に凹んでいくと予想される。やがて、メニスカスの最薄部の厚みがある限界の厚み h_c に達したとき、メニスカスは切断され、粒子細線とそれに続く間隔が形成される (iv)。このモデルに従えば、Fig. 2.5b で見られた、粒子細線が厚いほど細線間隔が拡大するのは、粒子細線の膜厚が大きいほど接触線は基板から離れており、メニスカスがより下まで長く伸びられるためであると理解できる。定量的には、メニスカスが静水力学的に取り得る形状は Young-Laplace の式より解析的に求められるため、メニスカス切断時のメニスカス形状から粒子細線の間隔が計算可能である。

Young-Laplace の式と曲率の定義式は、それぞれ

$$\frac{1}{R} = \frac{(\rho^s - \rho^{\text{air}})g}{\gamma} z \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{d\varphi}{ds} \quad (2.3)$$

と表される。ここで、 R はメニスカス形状の曲率半径、 ρ^s は溶液の密度、 ρ^{air} は空気の密度、 g は重力加速度、 γ は表面張力、 φ はメニスカス表面が水平方向となす角、 s はメニスカス上の長さである。これらを解析的に解くと、メニスカスの形状は次のように表される。

$$x = -\sqrt{2a^2 - z^2} + \frac{a}{\sqrt{2}} \cosh^{-1} \frac{\sqrt{2}a}{z} + \sqrt{2a^2 - H^2} - \frac{a}{\sqrt{2}} \cosh^{-1} \frac{\sqrt{2}a}{H} + h \quad (2.4)$$

ただし、

$$a^2 = \frac{2\gamma}{(\rho^s - \rho^{\text{air}})g} \quad (2.5)$$

$$H = a\sqrt{1 - \sin \theta} \quad (2.6)$$

である。 h は Eq. 2.1 で表される粒子膜厚さ、 θ は Fig. 2.6 (iv) に示されたようにメニスカスが垂直方向となす角であり、見かけの接触角に対応する。メニスカスの切断が起こる時の h_c を与えると、メニスカスの形状は一意に決まり、そのときの細線間隔 S は次のように求められる。

$$S = z(\theta, x = h) - z(\theta, x = d) \quad (2.7)$$

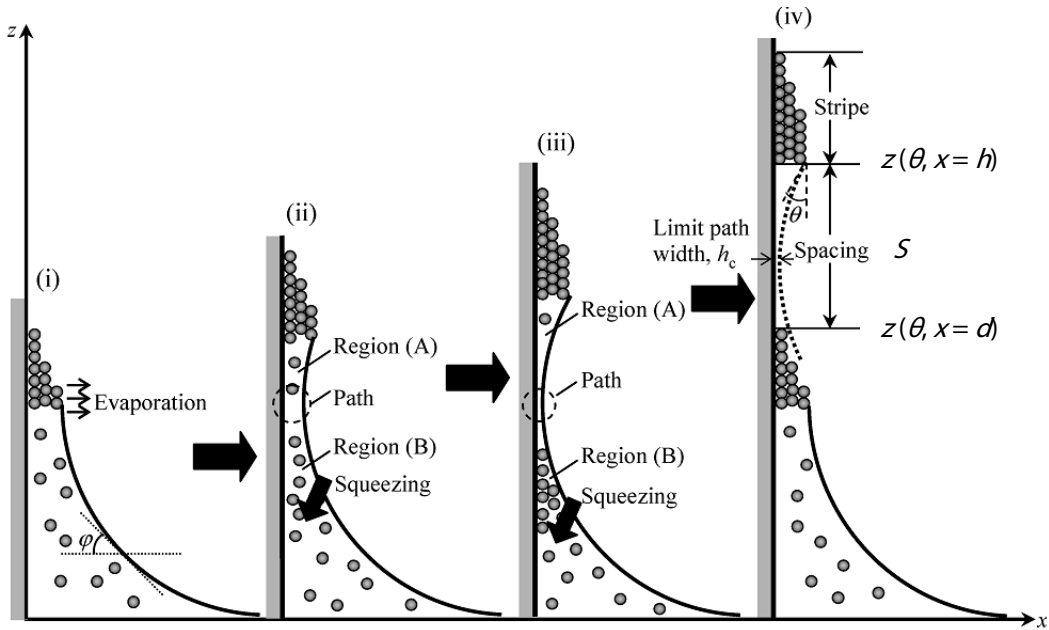


Figure 2.6. Schematic representation of the stripe pattern formation on completely wet substrates^[4].

このモデルを用いて、粒径 45, 120, 270, 570 nm のシリカ粒子で作製したストライプ構造それぞれの細線間隔を計算した結果を Fig. 2.5b に示した。ここで、メニスカスの切断は、液膜が最も薄くなる部分の厚みが $h_c = 0$ のとき、すなわち薄くなったメニスカスが基板に接するときに起こると仮定した。また、計算に用いた物性値は、 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ における値、 $\rho^s = 983\text{ kg/m}^3$, $\rho^{\text{air}} = 1.1\text{ kg/m}^3$, $\gamma = 66\text{ mN/m}$ を用いた。計算結果を表す実線が粒径の増大に伴って上にシフトしているのは、大きい粒子ほど次の粒子細線の堆積が始まる位置 $z(\theta, x = d)$ が下に移動し、その分だけ間隔が広がるためである。すべての粒径において、計算結果は実験値と良好に一致しており、これにより本モデルの定量的な妥当性が示されたと言える。

3.4. ミリスケールにおけるメニスカス形状変化の直接観察

前項で示したように、ストライプ構造の形成過程において鍵となるのはメニスカスの形状である。そこで、現実にはメニスカスが Young-Laplace 式に従って凹んだ形状を取り得るのかを、ミリスケールの疑似的なモデル実験系を用いて直接観察実験を行った。粒子集積が起こるのはサブミクロンスケールであるが、これは現象がバルクの物性に従って起こるのに十分なスケールとみなせるため、ミリスケールでの観察実験から得られる知見は実際のストライプ構造形成過程の理解に対しても有用であると期待できる。

同様のアプローチとして、Watanabe らは^[4]、厚さ 1 mm ほどのスライドガラスを粒子膜と見立ててメニスカスを形成させ、その形状変化の様子を横から観察した (Fig. 2.7)。その結果、液面の下降に従ってメニスカスが凹んでいく様子を確認し、さらにその形状が Young-Laplace の式による計算結果と一致することを示した (Fig. 2.7c)。このとき、切断の始まり方については明らかに出来ていない。

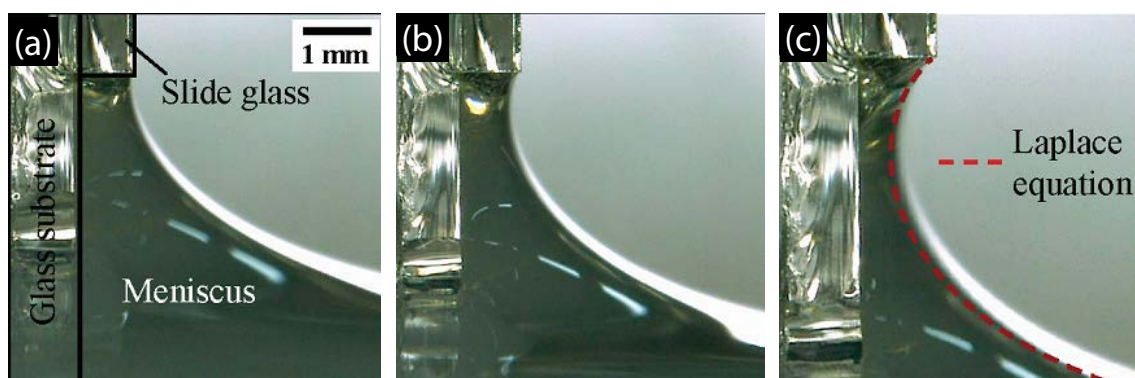


Figure 2.7. Shape evolution of the meniscus that attaches to the bottom-right edge of a glass slide when the liquid level descends gradually, obtained by aspirating the solvent with a syringe. Solvent used is water, and thickness of the glass slide is 1 mm^[4].

本実験では, Fig. 2.8a に示すように, 粒子膜の代わりに厚さがおよそ 0.15 mm のカバーガラスをシリコンウェハ基板の上に重ねて粒子膜を模擬し, 60 °C の水に浸した。蒸発により液面が下降し, メニスカスが切断される様子を正面から光学顕微鏡により観察した。蒸発が進行していき, やがて接触線(カバーガラスの下端)からおよそ 1 mm ほど下にリング状の干渉縞が現れ, そこから液膜が破れていくのが確認できた。これは, Watanabe らの観察結果のように, メニスカスが基板に向かって凹んでいった後, 薄くなった液膜の破断が起こったと理解できる。カバーガラスの枚数を変えて同様の観察実験を行ったところ, カバーガラスの枚数が多いほど, 破断が起こる位置は下に移動していくことが分かった(Fig. 2.8c)。これらの位置を, Watanabe らのモデルを用いて計算できる破断が起こる位置を比較したところ, 実験値と計算値はおおよそ一致した。以上の結果から, 膜に支えら

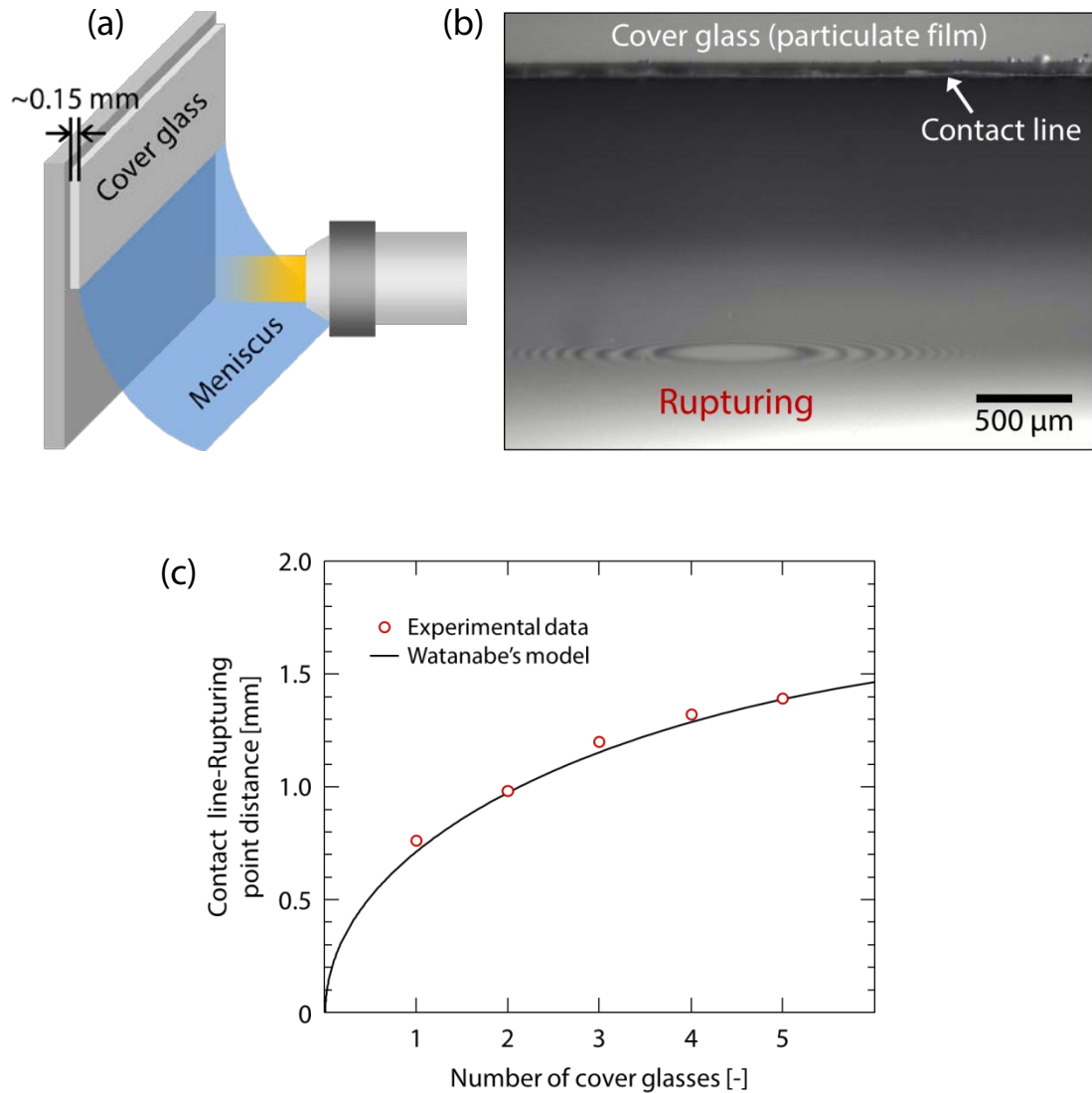


Figure 2.8. (a) Schematic illustration of the mm-scale experiment. (b) Rupturing phenomenon at the meniscus that attaches to the bottom edge of a glass slide. (c) Relation between the contact line-rupturing point distance and the number of cover glasses.

れたメニスカスが液面の下降にしたがって次第に基板に向かって凹んでいき、やがて薄くなったメニスカスが切断されるという現象は、水物性がバルクと同じであると見なせるサブミクロン以上のスケールであり、かつ準静的なプロセスにおいては普遍的に起こることが分かった。

3.5. 粒子細線の幅の予測

粒子細線の幅は一見、粒子細線の成長速度と形成時間の積によって容易に予測できそうである。しかし、これまでに明らかにしてきたように、メニスカスの切断は粒子細線の成長速度と液面の下降速度との差に起因するメニスカスの形状変化によって起こるため、形成時間も成長速度に依存し細線幅の予測は難しいものとなる。以下では、いくつかの仮定を導入し、ストライプ構造形成モデルを利用して粒子細線の幅を簡単なモデルで表し、その変化の特徴を理解する。

粒子細線の成長速度が形成過程を通して一定であると仮定し、Dimitrov と Nagayama によって提案された連続膜の成長モデル^[11]を適用すると、メニスカス先端付近における物質収支より、粒子細線の成長速度 v_c は次のように表すことができる。

$$v_c = \frac{\beta j_e l \phi}{h(1 - \varepsilon)(1 - \phi)} \quad (2.8)$$

ただし、 β は溶媒の対流に対する粒子の相対速度に関するパラメーターであり、粒子-粒子間および粒子-基板間の相互作用や粒子濃度によって $0 \leq \beta \leq 1$ の範囲で変化する。本実験で用いたコロイド分散液は斥力系かつ低濃度であるため、ここでは $\beta = 1$ としてよい。 j_e は単位蒸発部長さあたりの溶媒の蒸発速度、 l は蒸発部の長さ、そして h と ε はそれぞれ粒子細線の厚さと空隙率である。粒子膜を六方最密充填構造であると仮定すると、 $h(1 - \varepsilon)$ は、粒子細線の層数 n 、粒径 d を用いて $0.605nd$ と表すことができる。さらに、 $\beta j_e l$ を一つのパラメーター K にまとめると^[12]、 n 層の粒子細線の成長速度 $v_{c,n}$ は、

$$v_{c,n} = \frac{K \phi}{0.605nd(1 - \phi)} \quad (2.9)$$

と表される。

粒子細線の成長速度を一定と仮定することの妥当性を確認するため、メニスカス先端における溶媒の蒸発速度を概算した。ガラス基板は十分薄く、また溶媒に浸漬されていることから、基板の温度は 60°C で一定と見なし、ガラス基板、空気からの伝熱、および蒸発潜熱から蒸発速度を求めた。粒子膜からの蒸発速度を求めるため、液膜厚さを 5 nm として計算したところ、 $1.7\text{ }\mu\text{m/s}$ であった。一方、液膜厚さが 500 nm のメニスカス表面における蒸発速度も $1.7\text{ }\mu\text{m/s}$ であった。この結果より、メニスカス先端の液膜厚さがサブミクロン以下となる範囲においては、基板側からの伝熱が十分大きいと、蒸発速度は粒子膜からのそれとほぼ等しいと言える。また、第5章で示すように $K = 4.2 \times 10^2\text{ }\mu\text{m}^2/\text{s}$ とすると、蒸発部の長さはおおよそ $250\text{ }\mu\text{m}$ となり、これは粒子細線の幅よりも十分大きいことから、細線からの蒸発だけでなくメニスカス先端の $250\text{ }\mu\text{m}$ 程度の範囲における蒸発が成長速度に影響していると考えられる。従って、粒子細線の成長速度は粒子細線の幅によらず一定

であるとして, Eq. 2.9 を用いることは妥当である。

簡単のため, まず単層 ($n = 1$) の場合について考える。Fig. 2.9a に模式的に示すように, 細線間隔を S_1 , 蒸発による液面下降速度を v_e とおくと, 一本の粒子細線の形成に要する時間 t_1 は, $S_1 = v_e t_1 - v_{c1} t_1$ の関係より,

$$t_1 = \frac{S_1}{v_e - v_{c1}} \quad (2.10)$$

である。したがって, 粒子細線の幅 W_1 は

$$W_1 = v_{c1} t_1 = \frac{S_1}{v_e - v_{c1}} \cdot v_{c1} \quad (2.11)$$

となる。

k 層の粒子細線の形成過程についても同様に考えて, 粒子細線の幅 W_k は次のように表される。

$$W_k = \frac{S_k - \Delta H_k}{v_e - v_{c,k}} \cdot v_{c,k} + \sum_{i=1}^{k-1} w_i \quad (2.12)$$

ここで, ΔH_k は, Fig. 2.9b に示すように, k 層目の形成が始まるまでの粒子膜成長速度と液面下降速度との差に因るメニスカス高さの変化であり, 粒子細線中の i 層膜部分の幅を w_i としたとき ($i < k$), その部分を形成するのにかかる時間は $w_i / v_{c,i}$ であるため,

$$\Delta H_k = \sum_{i=1}^{k-1} \frac{w_i}{v_{c,i}} (v_e - v_{c,i}) \quad (2.13)$$

と表すことができる。ただし, 形成される粒子細線の層数は, 現状では正確に予測することが非常に困難である。そのため, 本研究では層数の変化が起こる条件を決めるパラメーター E ($0 < E < 1$)

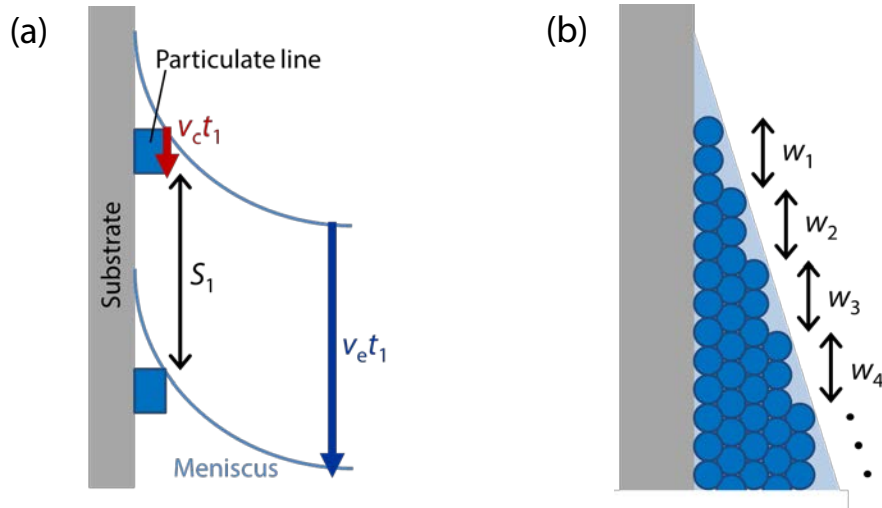


Figure 2.9. (a) Schematic illustration demonstrating the period of time within which a monolayer line forms. (b) Schematic illustration of the formation process of a k -layer particulate line.

を導入し、粒子細線の成長速度 $v_{c,k}$ が蒸発による液面降下速度 v_e の E 倍以下になる、すなわち、 $v_{c,k}/v_e \leq E$ を満たす最小の層数 k を試行的に求めた。

以上の式を用いて、粒径 120 nm のシリカ粒子が形成するストライプ構造の細線幅を計算した。ここで、細線の間隔 S_k は前述のモデルを基に、メニスカスが基板に接するときに切断が起こるとしたときのメニスカス形状から求めた。また、 k 層の粒子細線のうち i 層膜の部分の幅 w_i は、切断直後のメニスカスに対して、Fig. 2.9b のように先端から粒子を配置していくことで求めた。層数 $k = 5$ までの S_k および w_i の値を Table 2.1 にまとめる。これらの値を用いて、 $E = 0.3, 0.35, 0.4, 0.5$ についての計算結果を、実験結果とともに Fig. 2.10 に示す。 $E = 0.3$ では層数の増加が実際よりも低濃度で起こっており、また $E = 0.4, 0.5$ では高濃度で起こっている。 $E = 0.35$ のとき、計算結果が実験結果と良好な一致を示しており、本モデルによって粒子細線の形成過程が再現できたと言える。逆に言えば、粒子細線の成長速度が、液面降下速度のおよそ $1/3$ 以下になるような条件下で、ストライプ構造が形成されるということになる。さらに、計算結果より、同じ層数における粒子濃度の増加に対して成長速度が速くなることに加えて (Eq. 2.9)、形成時間も長くなるため (Eq. 2.12)、加速度的に幅が増加していくことが定量的に明らかになった。また、細線層数の増加に対しては、細線の成長に必要な粒子数が増加するために成長速度は遅くなるものの (Eq. 2.9)、メニスカスがより下まで引き伸ばされるために細線の形成時間は増加し (Eq. 2.12)、これらが相殺する結果、全体としておおよそ線形的な変化を示すことが分かった。

Table 2.1. Line spacing of k -layer stripe pattern (S_k) and the width of i -layer area (w_i) of the stripe pattern.

k or i	1	2	3	4	5
S_k [μm]	25	33	37	40	43
w_i [μm]	7.3	5.8	5.0	4.4	

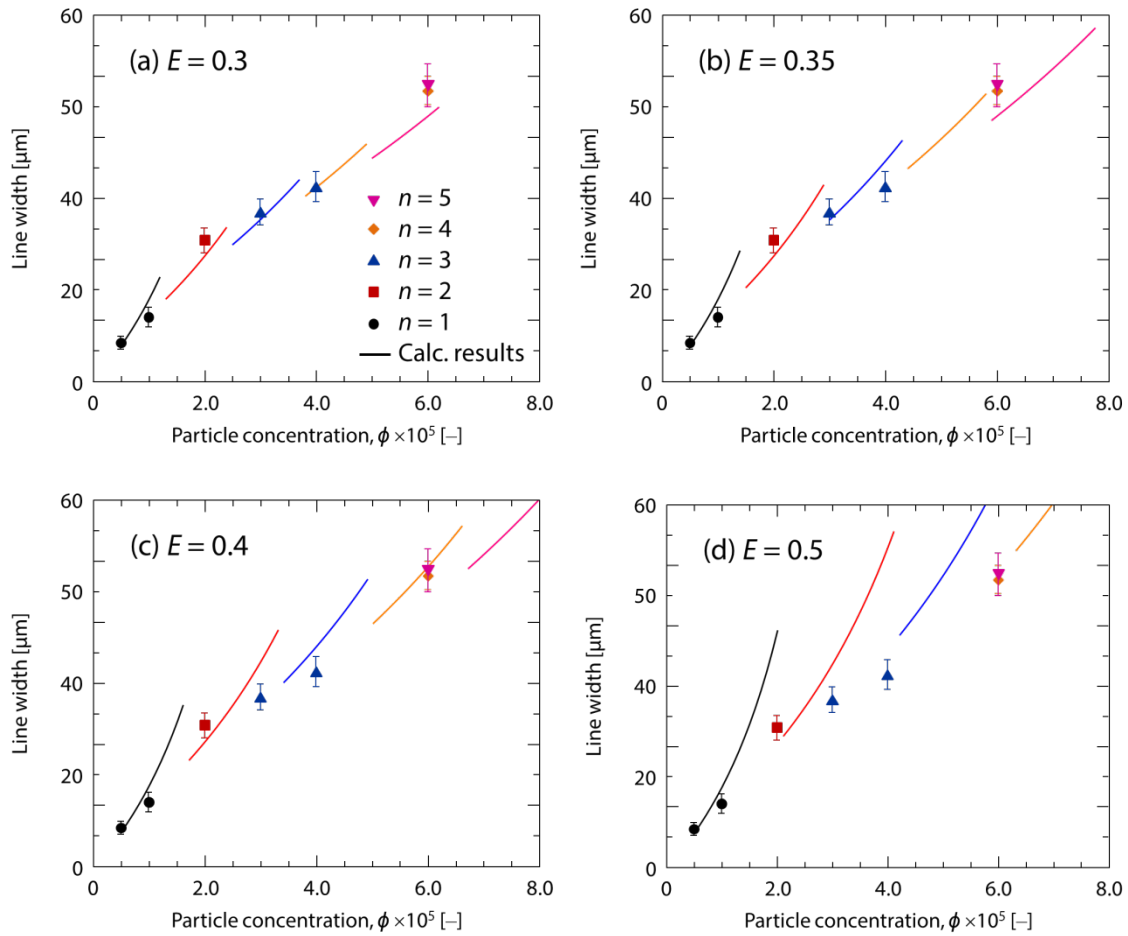


Figure. 2.10. Relation between the particle concentration and the line width of stripe patterns fabricated from 120 nm silica suspensions.

4. 結言

本章では、移流集積法によるストライプ状粒子配列構造(ストライプ構造)の作製を行い、その形成過程について検討を行った。粒径や種類、形状が異なる粒子によって非常に規則性の高いストライプ構造が形成されたことから、本構造は連続膜が形成される粒子濃度よりも低い濃度条件において、粒子によらず形成される構造であることを明らかにした。湿式プロセスによる多様な機能性微粒子の合成が盛んに行われている今日、このような粒子に対する汎用性の高さは、本手法の大きな優位性の一つといえる。粒子濃度および粒径を系統的に変化させながら作製したストライプ構造の構造変化を観察した結果、粒子濃度の増加に伴って粒子細線の幅および層数が増加する一方、細線間隔は粒子濃度に対しては変化せず、粒子細線の層数と粒径の増加とともに増大することがわかった。細線間隔を細線厚さに対して整理しなおしたところ、明確な細線間隔の厚さ依存性が見られた。このような傾向は従来の stick-slip モデルでは説明ができないのに対して、Watanabeら

のメニスカス形状の変化に基づくストライプ構造形成モデルによって、定量的に説明できることを確認した。また、本モデルの鍵であるメニスカスの形状変化を、ミリスケールの擬似的な実験系において実際に観察することに成功した。さらに、Watanabeらのモデルを発展させることで、粒子細線の幅と層数の粒子濃度に対する変化を説明可能なモデルを提案した。

5. 引用文献

- (1) Zhu, M.; Baffou, G.; Meyerbroeker, N.; Polleux, J. Micropatterning Thermoplasmonic Gold Nanoarrays to Manipulate Cell Adhesion. *ACS Nano* **2012**, 6, 7227-7233.
- (2) Xiao, Z.; Wang, A.; Perumal, J.; Kim, D.-P. Facile Fabrication of Monolithic 3D Porous Silica Microstructures and a Microfluidic System Embedded with the Microstructure. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1473-1479.
- (3) Xiao, Z.; Zhao, Y.; Wang, A.; Perumal, J.; Kim, D. P. Practical Approach for Macroporous Structure Embedded Microfluidic System and the Catalytic Microchemical Application. *Lab Chip* **2011**, 11, 57-62.
- (4) Watanabe, S.; Inukai, K.; Mizuta, S.; Miyahara, M. T. Mechanism for Stripe Pattern Formation on Hydrophilic Surfaces by Using Convective Self-Assembly. *Langmuir* **2009**, 25, 7287-7295.
- (5) Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 101-105.
- (6) Dushkin, C. D.; Nagayama, K.; Miwa, T.; Kralchevsky, P. A. Colored Multilayers from Transparent Submicrometer Spheres. *Langmuir* **1993**, 9, 3695-3701.
- (7) Abkarian, M.; Nunes, J.; Stone, H. A. Colloidal Crystallization and Banding in a Cylindrical Geometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5978-5979.
- (8) Lin, Y.; Balizan, E.; Lee, L. A.; Niu, Z.; Wang, Q. Self-Assembly of Rodlike Bio-Nanoparticles in Capillary Tubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 868-872.
- (9) Adachi, E.; Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Stripe Patterns Formed on a Glass Surface During Droplet Evaporation. *Langmuir* **1995**, 11, 1057-1060.
- (10) Bodiguel, H.; Doumenc, F.; Guerrier, B. Stick-Slip Patterning at Low Capillary Numbers for an Evaporating Colloidal Suspension. *Langmuir* **2010**, 26, 10758-10763.
- (11) Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir* **1996**, 12, 1303-1311.
- (12) Prevo, B. G.; Velez, O. D. Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions. *Langmuir* **2004**, 20, 2099-2107.

第 3 章

移流集積過程における

ストライプ状粒子配列構造形成の直接観察

1. 緒言

第 2 章で、移流集積法によって形成されるストライプ状粒子膜(ストライプ構造)の構造周期の粒子濃度および粒径に対する依存性が、Watanabe らによって提案されたメニスカスの形状変化に基づいたモデル^[1]によって定量的に説明可能であることを示した。しかし、このモデルの鍵となるのは、粒子細線の成長速度と蒸発による液面下降速度との差に因るメニスカスの形状変化であるため、実際の集積過程における形状変化を直接観察することが重要であると考えられる。

直接観察実験や *in-situ* 測定実験は、コロイド粒子の集積現象を解明するための手段として非常に効果的であり、従来、粒子膜の形成^[2-6]、液滴の乾燥過程^[7-14]や粒子膜の亀裂挙動^[15-18]など、様々な現象を対象に研究がなされてきた。移流集積過程における周期構造の形成機構についても、直接観察により解明しようとした試みがいくつか報告されているものの、それらのほとんどが水平な基板の上に置かれた液滴を用いて観察を行っている^[19,20]。これは実験系をシンプルにし、さらに観察を容易にするためと考えられるが、液滴で見られる *stick-slip* 現象は無秩序に起こる傾向が強く、現象の理解には不向きであると考えられる。一方、Bodiguel らは 2 枚の垂直なガラス板に挟まれた環境下で起こるストライプ構造形成過程の直接観察を行った^[21,22]。また、González-Viñasn の研究グループは直接観察用に設計したセルを用いて、垂直方向におけるストライプ構造形成過程を直接観察した^[23,24]。ここで彼らが注目したのが接触線の位置の経時変化であり、それを追跡することにより *stick-slip* 現象を解明しようとした。これらに対して、本研究において着目するのはメニスカスの形状変化である。しかし、サブミクロンオーダーの厚みでの変化が予想されるメニスカスの形状を横から直接観察することはまず不可能である。

そこで、本章では、光の干渉縞パターンから形状を求めるというアプローチを取る。移流集積法によるストライプ構造形成過程を、光源に単色光を用いて直接観察し、メニスカス先端部に現れる光の干渉縞パターンの変化よりメニスカス形状の経時変化を明らかにする。本章で得られた結果と第 2 章の結果および考察を基にして、ストライプ構造形成メカニズムのより詳細な解明を試みる。

2. 実験

2.1. 使用した粒子と基板

粒子には、粒径 270 nm のシリカ粒子の水分散液(スフェリカスラリー, 触媒化成工業(株))を超純水(Direct Q3 UV Water Purification System, Millipore Corp., MA)を用いて、所望の粒子濃度 ϕ [$\text{m}^3\text{-粒子}/\text{m}^3\text{-溶液}$]に調整して用いた。ここで、粒径は公称値である。

粒子を配列させる基板には、シリコンウェハ((株)SUMCO)を用いた。シリコンウェハ基板は、およそ $18 \times 18 \text{ mm}^2$ に切断後、予備洗浄としてアセトン(特級, キンダ化学(株)), エタノール(特級, キンダ化学(株)), 純水の順にそれぞれ 5 分間の超音波洗浄を行い、そのまま純水中で保存した。実験直前に、圧縮空気乾燥させた後、プラズマ洗浄を 3 分間施し表面を親水化した。メニスカス先端部における光の干渉縞パターンから接触角を求めたところ、温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ において、およそ 5° であった。

2.2. 集積過程の直接観察

直接観察は、高速度カメラ付きマイクロ스코プ(ハイスピードマイクロ스코プ VW-9000, (株)キーエンス)を用いて行った。実験の概略図をFig. 3.1に示す。テープヒーター(図中には描かれていない)によって温度を制御できるようにした角セルをコロイド分散液で満たし、そこへ親水性のシリコンウェハ基板を垂直に浸して固定した。蒸発にともなって粒子がメニスカス先端に集積していく様子を、正面から観察、撮影した。光源には、水銀ランプからの白色光にフィルターをかけて得られた波長 $475 \pm 15 \text{ nm}$ の青色光を用いた。

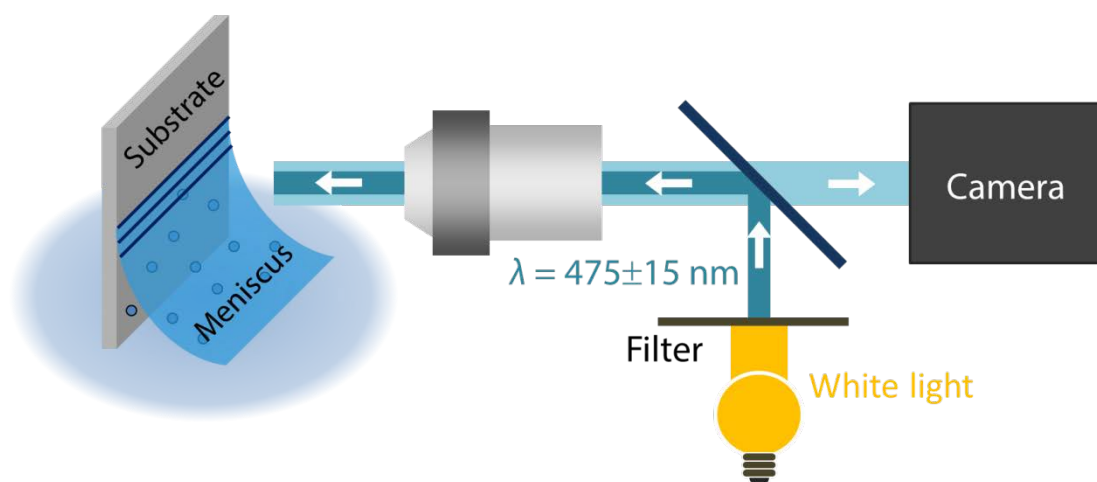


Figure 3.1. Schematic illustration of the experimental setup for direct observation of stripe pattern formation.

3. 結果と考察

3.1. 光の干渉縞パターンを用いたメニスカスの形状解析

粒子の集積過程を観察する前に本手法の妥当性を確認するため、粒子を含まない常温の水に親水化処理を行った基板を垂直に浸し、形成されたメニスカスの先端部をデジタルマイクロスコープにより観察した (Fig. 3.2a)。このとき、接触線近傍の液膜が薄い範囲において Fig. 3.2b に示すような光の干渉縞パターンが現れた。これは、基板表面と液面それぞれで反射された光が干渉を起こすことに因るもので (Fig. 3.2c)、明線・暗線上ではそれぞれ次のような干渉の条件が成り立っている。

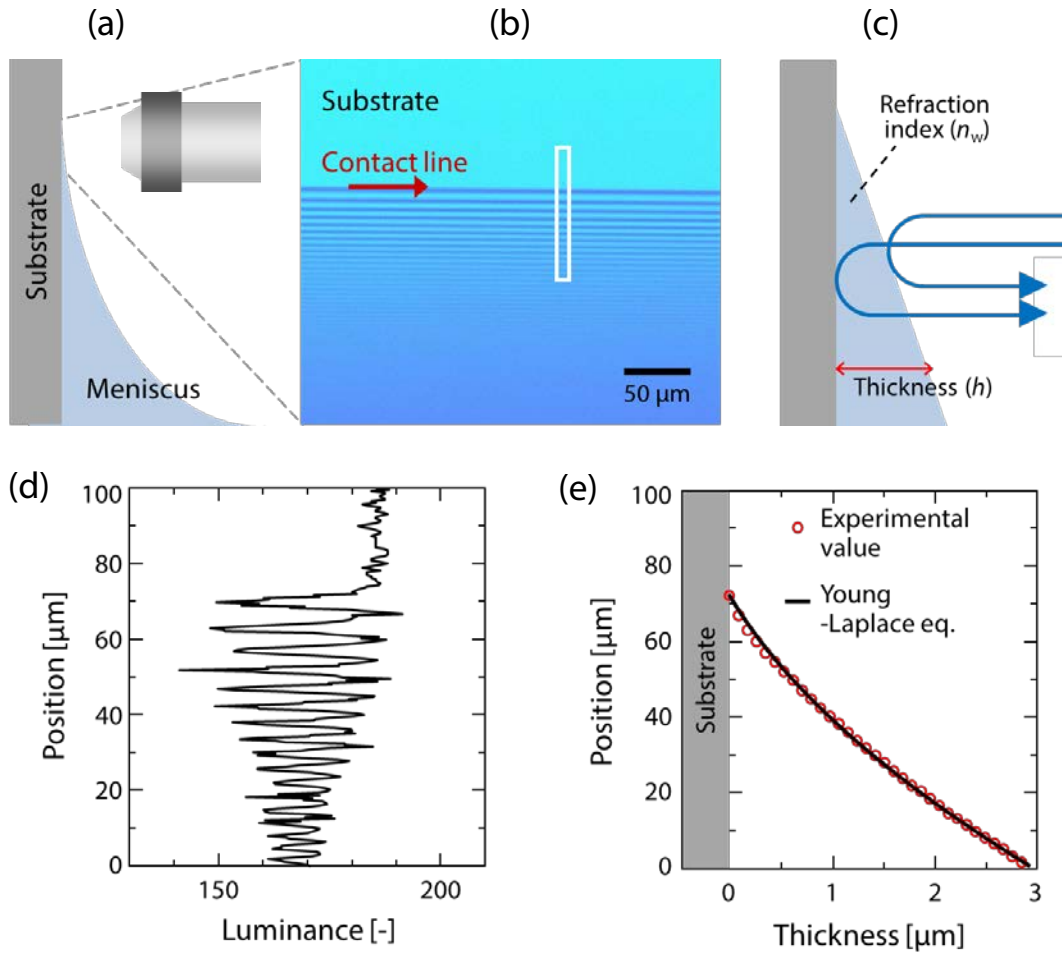


Figure 3.2. (a) Schematic illustration of the observation of meniscus tip. (b) Optical micrograph of interference fringe pattern. (c) Schematic illustration of the interference of the lights reflected by the substrate surface and the meniscus surface. (d) Luminance profile along the white line in image (b). (e) Comparison between the meniscus shapes obtained from the fringe pattern and using the Young-Laplace equation.

$$\text{明線: } 2h_w = m \cdot \frac{\lambda}{n_w} \quad (3.1)$$

$$\text{暗線: } 2h_w = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{\lambda}{n_w} \quad (3.2)$$

ここで、 h_w は液膜厚さ、 $m = 0, 1, 2, \dots$ 、 λ は光の波長、 n_w は水の屈折率 (= 1.333) である。本実験で用いた光の波長は $\lambda = 475 \text{ nm}$ であるので、隣り合う明線と暗線ではメニスカスの厚さが約 89 nm 異なっていることを意味する。Fig. 3.2b の白線上における輝度プロファイルを Fig. 3.2d に示す。接触線に最も近い輝度の極小値は $m = 0$ の暗線に対応するため、そこから順に干渉の条件式を適用していくことによりメニスカスの形状を求めた (Fig. 3.2e)。この結果を、Young-Laplace の式を用いて理論的に計算したメニスカス形状と比較した結果、両者は良好な一致を示しており、本手法の妥当性が確認できた。

3.2. ストライプ構造形成過程の直接観察

粒径 270 nm のシリカ粒子が、 $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度条件下で単層のストライプ構造を形成する過程を観察、撮影した (フレームレート 30 fps, シャッタースピード 1/250 s)。撮影した動画のスナップショットを Fig. 3.3 に示す。各スナップショットには、接触線の降下が止まった時刻を $t = 0$ として時刻 t を付した。 $t = 0$ では、粒子細線の形成は確認できず、また、接触線は固定されていなかった。このことから、接触線の降下は粒子膜によって止められるのではなく、まず接触線が基板に対して安定な位置まで降下した後、ある程度集積した粒子細線によって固定されていると推定される。その後、蒸発が進行するにつれて粒子細線が成長していくと同時に、干渉縞の間隔が下に広がっていった ($t = 10\text{--}27 \text{ s}$)。干渉縞は液膜の等高線を意味しているので、干渉縞の間隔の増大からメニスカスが蒸発の進行に伴って下に引き伸ばされていることが分かる。このようなメニスカスの形状変化は、第2章で述べたように、粒子細線の成長速度が蒸発による液面の下降速度に比べて遅いため、蒸発の進行に伴って接触線と液面との距離が増大していった結果である。やがて粒子細線の近傍でメニスカスが切断された後 ($t = 27.1 \text{ s}$)、接触線は次の位置まで降下し、再び粒子細線の形成が始まった ($t = 28 \text{ s}$)。

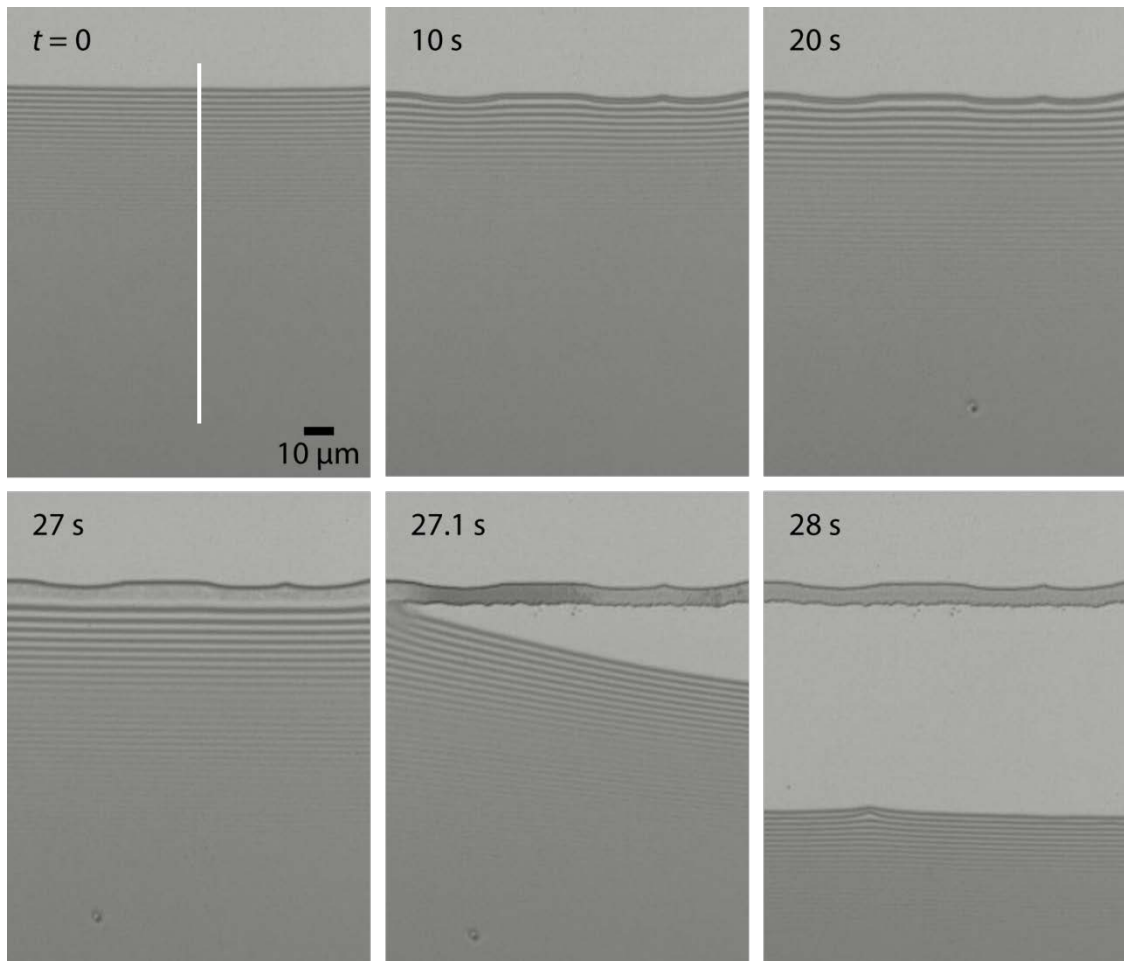


Figure 3.3. Snapshots of the stripe formation process of 270 nm silica particles at a concentration of $\phi = 2.0 \times 10^{-5}$ at $T = 60^\circ\text{C}$.

これらの干渉縞パターンより求めた白線上におけるメニスカス形状の時間変化を Fig. 3.4 に示す（ここで、形成された粒子細線の断面は長方形で模式的に示した）。これによって、メニスカスが溶媒の蒸発に従って下に引き伸ばされた後、 $t = 27$ s 付近で切断され、接触線が次の位置まで降下するというメニスカスの形状変化が定量的に表された。時刻 $t = 0$ および降下後におけるメニスカスの接触角を測定したところ、どちらも 4.9° であった。

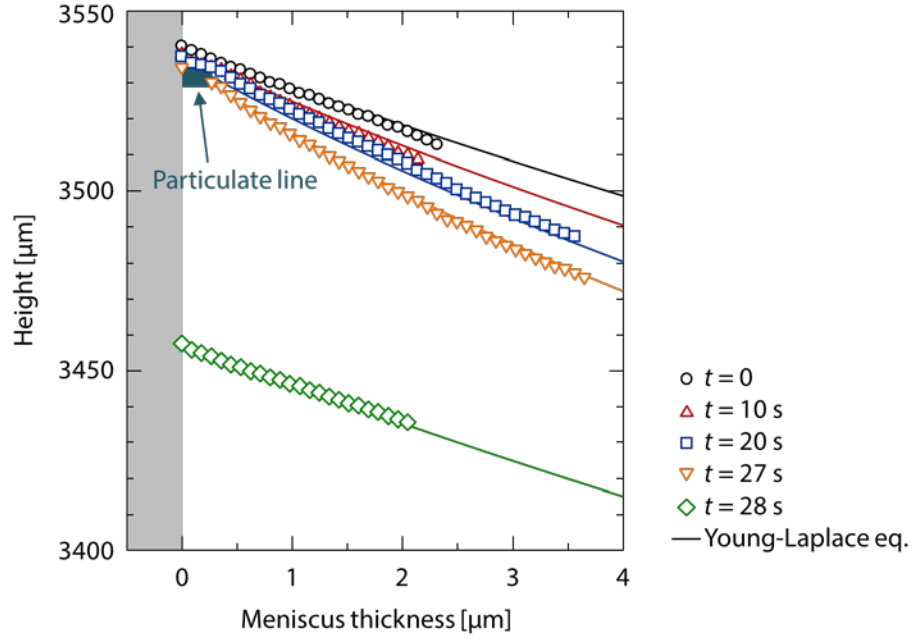


Figure 3.4. Variation of the meniscus shape in the stripe formation process of 270 nm silica particles at a concentration of $\phi = 2.0 \times 10^{-5}$ at $T = 60^\circ\text{C}$.

この結果を用いて、Young-Laplace の式から理論的に予想されるメニスカスの形状変化との比較を行う。メニスカスの形状を再度以下に示す。

$$x = -\sqrt{2a^2 - z^2} + \frac{a}{\sqrt{2}} \cosh^{-1} \frac{\sqrt{2}a}{z} + \sqrt{2a^2 - H^2} - \frac{a}{\sqrt{2}} \cosh^{-1} \frac{\sqrt{2}a}{H} + h \quad (2.4)$$

ここで、

$$a^2 = \frac{2\gamma}{(\rho^s - \rho^{\text{air}})g} \quad (2.5)$$

$$H = a\sqrt{1 - \sin \theta} \quad (2.6)$$

であり、 ρ^s は溶液の密度、 ρ^{air} は空気の密度、 g は重力加速度、 γ は表面張力、 h は粒子細線の厚さである。また、Fig. 3.5 に示すように、 θ は粒子細線に保持されたメニスカスが垂直方向となす角度（見かけの接触角）、 H は接触線と液面との距離（メニスカスの高さ）である。これらの式により、見かけの接触角 θ とメニスカスの高さ H のどちらかが決まれば、メニスカスの形状を一意に決定することが出来る。

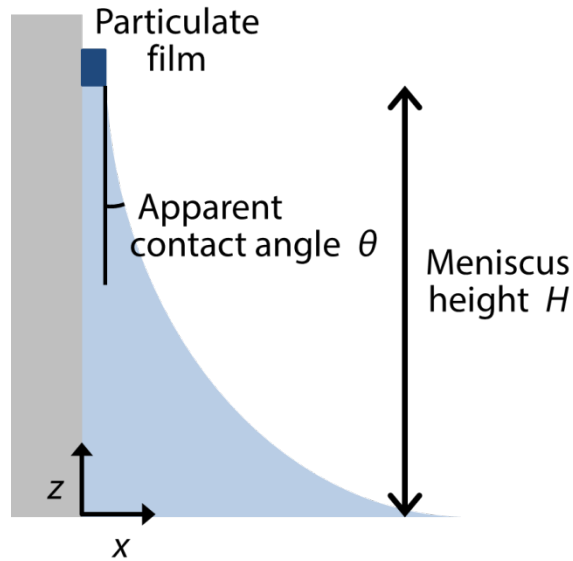


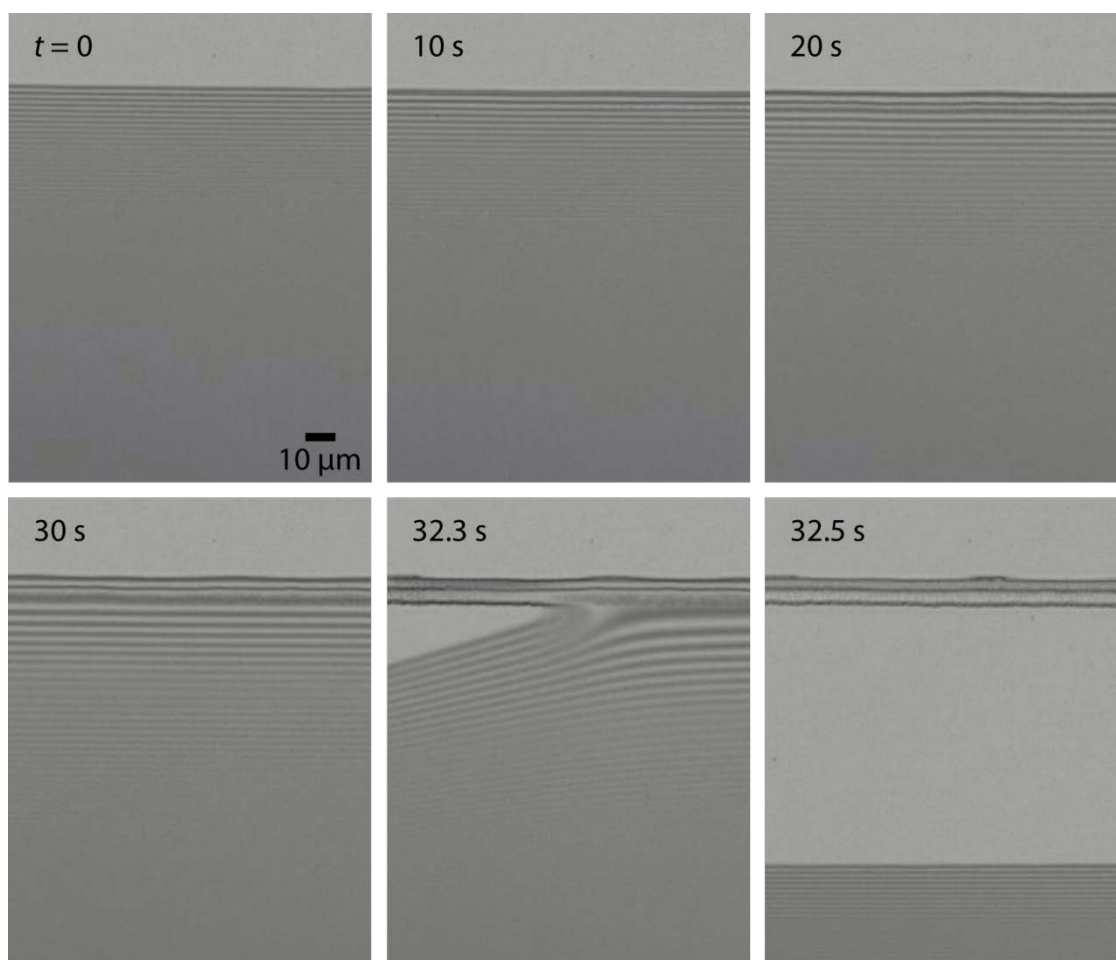
Figure 3.5. Schematic illustration of the meniscus that demonstrates apparent contact angle θ and meniscus height H .

直接観察の結果より、対象とした粒子細線の形成が始まってから次の粒子細線の形成が始まるまでの時間、その間の接触線の移動距離、および形成された粒子細線の幅をそれぞれ測定し、これらの値を用いて液面の下降速度 v_c と粒子細線の成長速度 v_e を算出した。ここで、粒子細線の成長速度は一定と仮定した。基板の接触角は $\theta_0 = 4.9^\circ$ であったことから、時刻 $t = 0$ におけるメニスカスの高さ ($H_{t=0}$) および形状はそれぞれ Eq. 2.6 と Eq. 2.4 によって求められる。時間 t 後には、粒子細線が $v_e t$ 成長しているのに対して、液面は $v_c t$ 下降していることから、メニスカス高さは $H_{t=0} + (v_c - v_e)t$ であるため、Eq. 2.4 を用いてメニスカス形状を求めることができる。切断後の形状については、そのときの液面の高さ H と基板の接触角 $\theta_0 = 4.9^\circ$ から、Eq. 2.6 と Eq. 2.4 を用いて求められる。以上のようにして求めたメニスカスの時間変化を Fig. 3.4 に示したところ、計算結果と実験値は良好な一致を示しており、メニスカスは、その形状が Young-Laplace の式に従うように、液面の下降とともに下に引き伸ばされていくことが明らかとなった。

粒子細線の層数が間隔形成に及ぼす影響を調べるため、粒径 270 nm のシリカ粒子が、 $T = 60^\circ\text{C}$ において二層の粒子細線を形成する過程を観察した。フレームレート 30 fps、シャッタースピード 1/250 s の条件で撮影した動画のスナップショットを Fig. 3.6a に示す。また、干渉縞のパターンから計算したメニスカス形状の時間変化を、Young-Laplace の式から予想される形状とともに Fig. 3.6b に示す。二層の粒子細線形成においても、単層の場合と同様に、メニスカスは Young-Laplace の式に従って下に引き伸ばされている。やがて、見かけの接触角が 2.5° 程度になった後 ($t \approx 30$ s)、メニスカスが Young-Laplace 式から外れて切断が起こり、接触線が次の位置まで降下した後、再び粒子細線の形成が始まった。このときの接触角を測定したところ、単層と同様におよそ 4.9° であった。

以上の結果より、接触線の降下が止まる位置は、基板の接触角によって決定していると考えられる。その後、メニスカスは Young-Laplace 式に従って引き伸ばされていき、切断されるおよそ 1 s ほど前から Young-Laplace 式より外れた形状を取り始めた。この直前におけるメニスカスの形状は、単層より二層のほうがより下まで引き伸ばされていたことから、メニスカスの切断に層数が影響していると推察される。

(a)



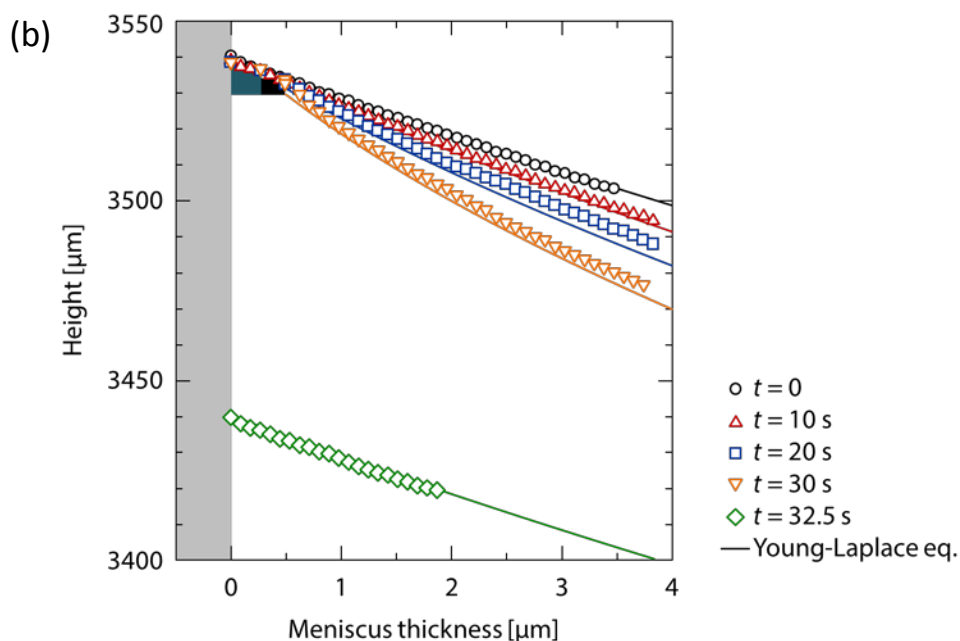


Figure 3.6. (a) Snapshots and (b) variations of the meniscus shape of the stripe formation process of 270 nm silica particles at a concentration of $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$ at $T = 60^\circ\text{C}$.

3.3. メニスカスが切断される瞬間の観察

メニスカスの切断過程についてさらに検討するため、フレームレートが 250 fps、シャッタースピードが 1/500 s の条件で、メニスカスが切断される瞬間の高速度撮影を行った。粒径 270 nm のシリカ粒子が、 $T = 60^\circ\text{C}$ で二層のストライプ構造を形成したときのメニスカスの切断挙動を Fig. 3.7a に示す。一枚目のスナップショット(便宜的に $t = 0$ とおく)において、メニスカスはすでに下に引き伸ばされた状態にある。間もなく、粒子細線の近傍でメニスカスがさらに引き伸ばされ($t = 200$ ms)、液面が凹んだ後に($t = 232\text{--}260$ ms)、穴が生じた($t = 264$ ms)。それがきっかけとなり、メニスカスの切断が横に広がって行った($t = 268, 280$ ms)。

干渉縞パターンを解析して求めたメニスカスの形状($t = 0, 200, 248, 260, 268$ ms)および $t = 0$ の時の Young-Laplace の式より予想される形状を Fig. 3.7b に示す。メニスカス形状は、 $t = 0$ ではおよそ Young-Laplace の式に一致しているが、その直後に Young-Laplace 式から外れて基板に向かって凹んでいき、やがて液膜が最も薄い部分において穴が生じた。このような切断挙動は、一般にストライプ構造形成のきっかけと言われている、粒子細線から接触線が外れる(depin)ことにより引き起こされるメニスカスの降下(slip)運動(depinning モデル)とは異なり、Watanabeらによって提案された凹型形状に変形したメニスカスの破断モデルに整合している。

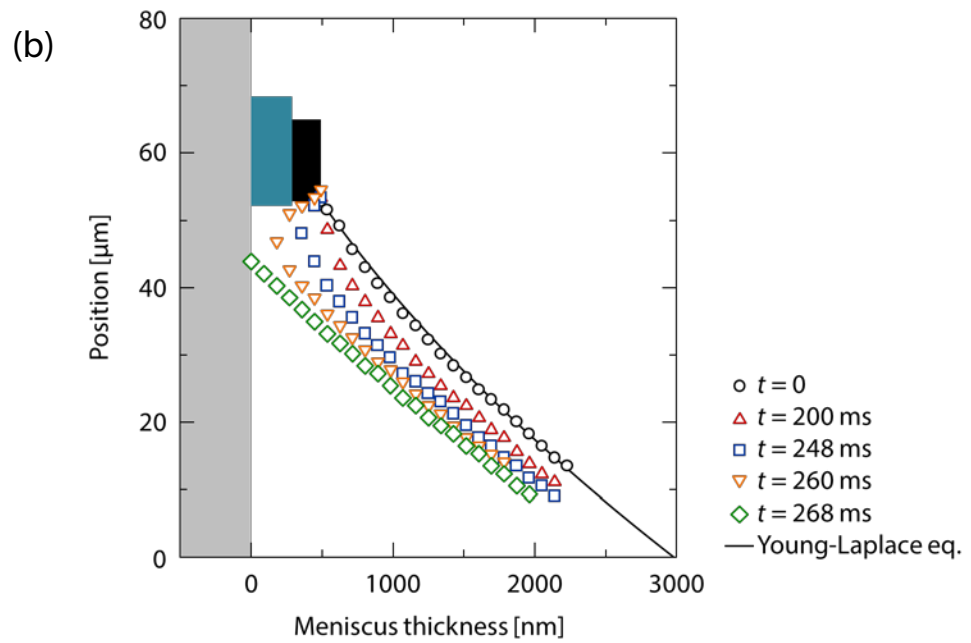
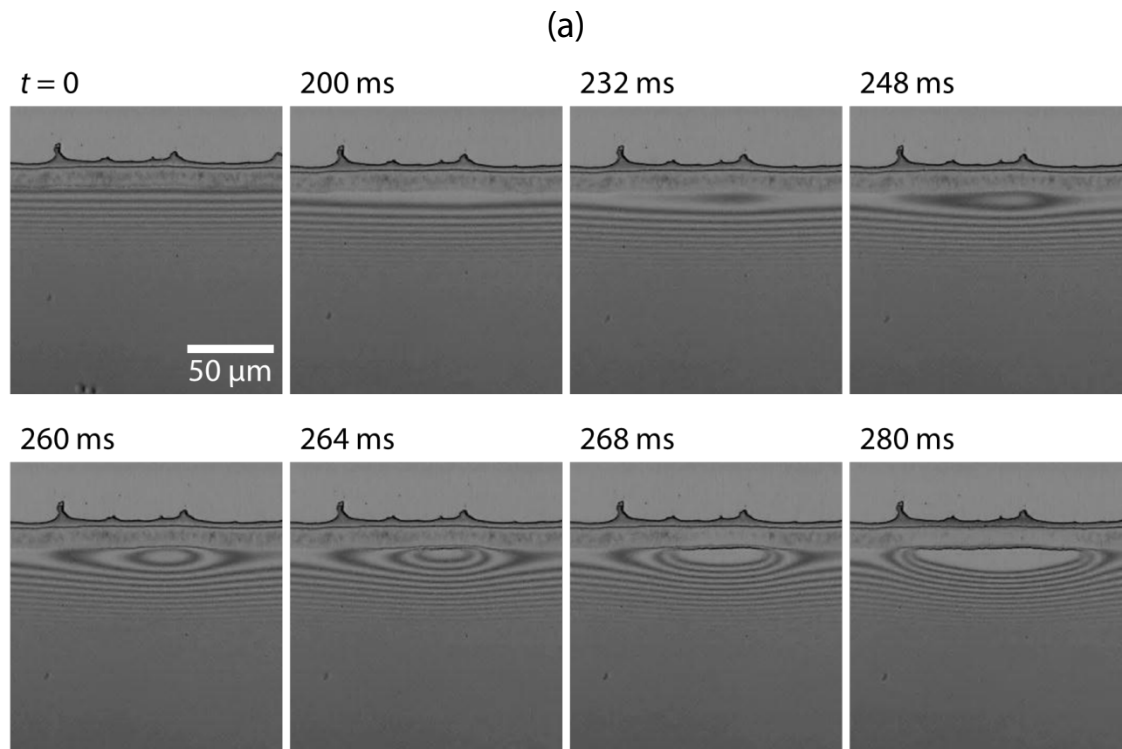


Figure 3.7. (a) Snapshots and (b) Meniscus-shape variation of the stripe pattern formation process of 270 nm silica particles at a concentration of $\phi = 2.0 \times 10^{-5}$ at 60 °C.

ただし、Watanabe らのモデルでは準静的プロセスを仮定していたのに対して、実際のメニスカス形状は Young-Laplace 式から外れた動的な形状をとっており、これは、メニスカス先端における溶媒の流れの影響を考慮に入れる必要性を示唆する結果であると考えられる。第2章で述べたようにメニスカス先端からの蒸発が速いことに加えて、先端部の液膜厚さは粒子細線の厚さとほぼ一致しており、対流の通過する流路が非常に狭くなっているため、先端部における対流の線速は非常に大きいと推察できる。例えば、 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ において $20\text{ }\mu\text{m}$ の粒子細線からの蒸発を補う溶媒の対流が厚さ 270 nm の液膜部分を通るとき、その線速は約 $120\text{ }\mu\text{m/s}$ 程度にまで増加していると概算される。そこで、次項においてメニスカス先端部の溶媒の対流の影響について検討を行う。

3.4. メニスカス先端における対流が破断に及ぼす影響

メニスカス先端における溶媒の対流の流速がメニスカスの破断現象に及ぼす影響を調べるため、 $T = 60, 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ において単層ストライプ構造が形成される時のメニスカスの切断挙動を比較した。各温度での粒子細線からの蒸発速度を概算し、メニスカス先端部における対流の線速を求めたところ、それぞれ $120\text{ }\mu\text{m/s}$, $15\text{ }\mu\text{m/s}$ であった。この概算からも分かるように $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ では蒸発がほとんど起こらず、粒子がメニスカス先端に運ばれないために粒子細線は形成されない。そこで、予めストライプ構造を作製した基板を再び $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ の水に浸漬し、シリンジで水を吸引して液面を下降させることにより、擬似的に $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるストライプ構造形成過程を実現した。ここで、吸引による液面の下降速度は $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ のときの蒸発による液面下降速度と一致するように設定した。フレームレートが 250 fps 、シャッタースピードが $1/500\text{ s}$ の条件で撮影した動画より、メニスカスに穴が開いた瞬間のスナップショットを Fig. 3.8 に示す。図より、明らかに $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ において凹みかたがゆるやかであることが分かる。また、Young-Laplace 式から形状が外れる時の見かけの接触角を測定したところ、 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ では約 3° であったのに対して、 $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ では約 0° まで Young-Laplace 式に従って変形していた。これらの結果より、メニスカス先端部における溶媒の対流が速いほど、メニスカスが Young-Laplace 式から外れて凹もうとする作用が大きいと考えられる。

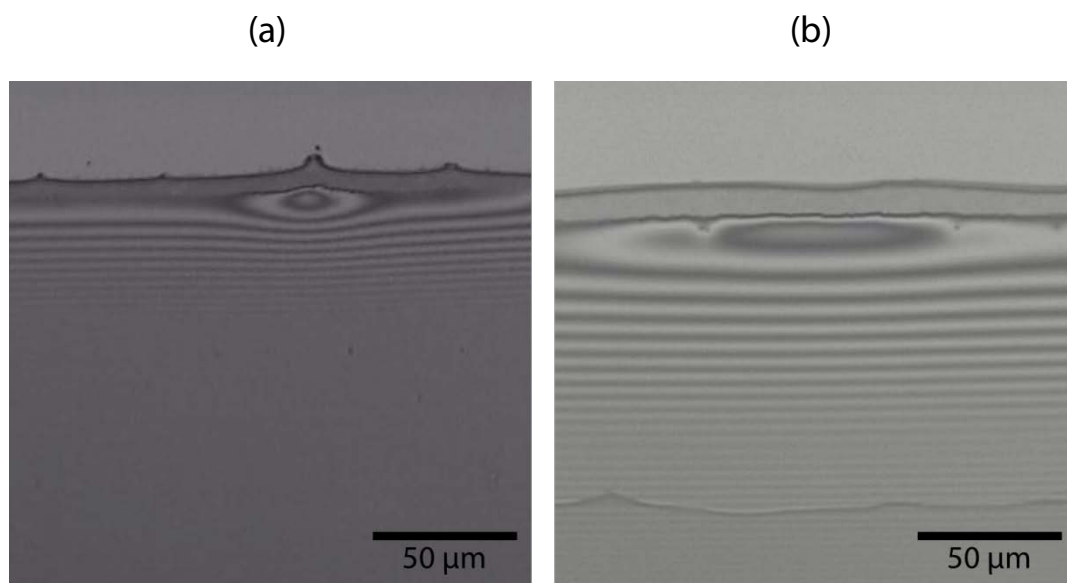


Figure 3.8. Snapshots of the meniscus rupture process at $T =$ (a) 60 °C and (b) 20 °C.

対流の速さによるメニスカスの破断現象の変化は Fig. 3.9 に示した模式図を用いて次のように説明できる。メニスカス先端における対流の線速が大きい場合 (Fig. 3.9a), 粒子細線の端 (接触線) でメニスカスが保持されたまま溶媒が粒子細線に吸引されていくため, 細線付近ではメニスカスを凹ませようとする方向に力がかかる (Fig. 3.9a (i))。一旦メニスカスが凹み始めると, 流路が狭くなるために溶媒の供給が追いつかなくなり, メニスカスの凹型の変形はますます加速され (Fig. 3.9a (ii)), その結果, 瞬間的にメニスカスの破断が起こる (Fig. 3.9a (iii))。一方, 対流の線速が小さい場合は (Fig. 3.9b), メニスカスを凹ませようとする力が小さいため, メニスカスはより長く引き伸ばされても Young-Laplace 式に従い (Fig. 3.9b (i)), また, 凹み始めても吸引量が少ないために Fig. 3.9a (ii) に比べてゆるやかな凹型形状をとりながら破断が起こる (Fig. 3.9b (ii), (iii))。このような対流の影響が小さい場合の極限に近い例が, 第 2 章のミリスケールにおける直接観察実験で確認されたメニスカスの形状変化である。すなわち, 粒子膜と見なしたガラス膜からは蒸発が起こらず, またメニスカスの先端付近から蒸発が起こったとしても液膜が厚いために対流はほぼ 0 となるので, 破断直前まで Young-Laplace 式に従って変形したと考えられる。

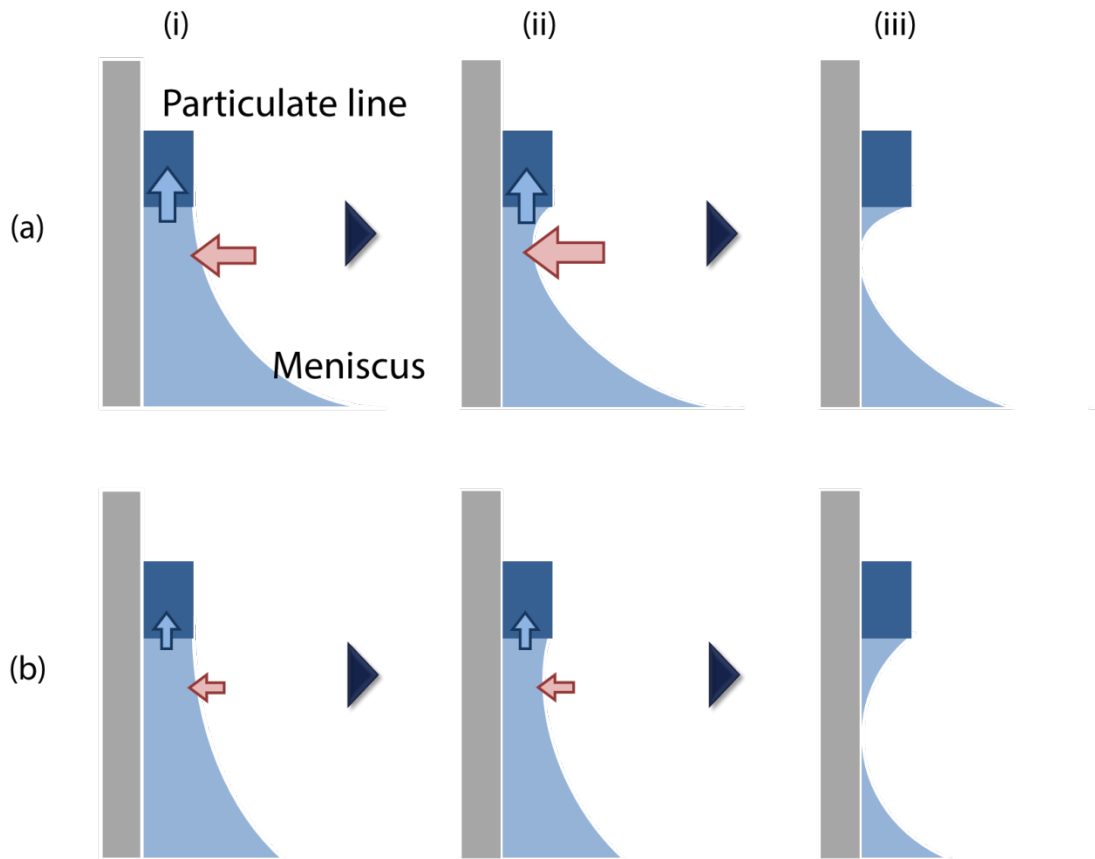


Figure 3.9. Schematic illustration of the meniscus rupturing phenomena affected by (a) swift convective flow and (b) slow convective flow.

準静的プロセスを仮定する Watanabe らのモデルも、対流の線速が小さい場合の極限を表していると言える。これに対して、実際のプロセスにおいては、 $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の温度条件下ではメニスカス先端に非常に速い対流が生じているため、準静的なプロセスで予想されるよりも早い段階で Young-Laplace 式から外れて凹み始めた。この差を補正しているのが、実験パラメーターとして設定するメニスカス最薄部の厚みであり、それによって粒子細線の間隔を定量的に表すことが出来ていたと考えられる。従って、Watanabe らのモデルにおいて、メニスカスの形状を先端部における対流の流速を考慮に入れた動的な形状として表すことが出来れば、実験パラメーターを導入することなく細線間隔の予測が可能になると考えられる。現状としてはこのような動的な形状を実験結果のみから予測することは困難であり、流体力学を含んだ計算機シミュレーションによる理論的なアプローチと共にモデル化を行うことが今後の課題である。

以上のモデルによれば、第 2 章で見出した粒子細線間隔の厚さに対する依存性は、粒子細線の厚さが増加することによる対流速の減少と理解することが出来る。すなわち、細線が厚くなるのに従ってメニスカス先端の液膜厚さも増加する。これは流路の広がり意味するため、その分対流は遅くなる。上の結果より、対流の線速が小さいほど、メニスカスを凹ませようとする力が小さく、メ

メニスカスはより長く引き伸ばされるため、線速が小さくなる多層膜ほど、形成される間隔が広くなると推察される。実際、1-5 層の粒子細線について、メニスカスに穴が生じる直前の形状を観察した結果 (Fig. 3.10, ここで、比較を容易にするために接触線の高さを揃えて描いた), 層数が多いほどメニスカスはより引き伸ばされた凹型形状であり、形成された間隔も増大していることが確認できた。これにより、本モデルの妥当性が示されたと言える。

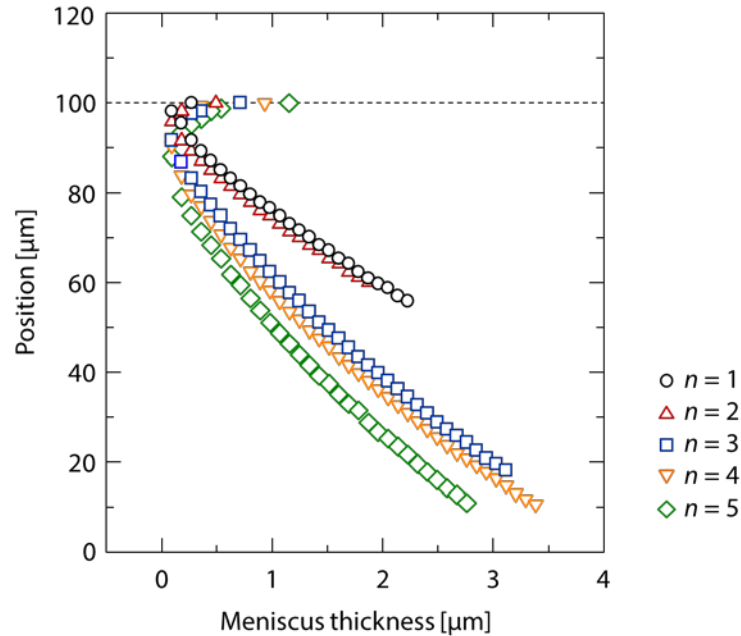


Figure 3.10. Meniscus shape just before rupturing for layer numbers, $n = 1-5$.

3.5. ストライプ構造形成機構

第 2 章および本章の結果を基に、明らかとなったストライプ構造の形成機構を以下にまとめる (Fig. 3.11)。粒子細線の成長速度が蒸発による液面の下降速度より遅くなるような低い粒子濃度条件では、蒸発が進むにつれて接触線と液面との距離が増大していくため、メニスカスは徐々に下に引き伸ばされていく (Fig. 3.11a)。このとき、メニスカスの形状は Young-Laplace の式に従って変形することを直接観察した。やがて、メニスカスが十分引き伸ばされたとき (Fig. 3.11b), メニスカス先端では対流の速度が大きくなっているため、図中の赤矢印のようにメニスカスを基板に向かって凹ませようとする力が作用する。その結果、メニスカスは急速に凹んでいき、薄くなったメニスカスに生じる破断がきっかけとなって、メニスカスの切断が広がっていく。このようなメニスカスの切断挙動は、一般的に考えられている接触線が粒子細線から外れる (depin) といった現象とは異なるものであると考えられる。その後、新たに形成された接触線は基板に対して安定な高さまで降下した

のち、再び粒子の堆積が始まる (Fig. 3.11c)。このモデルに依れば、粒子細線の層数が増加すると、メニスカス先端の液膜も厚くなり、対流の線速が小さくなるため、メニスカスはより長く引き伸ばされ、切断によって形成される間隔が増大すると、第 2 章の実験から得られた細線間隔の細線厚さ依存性が説明できる。

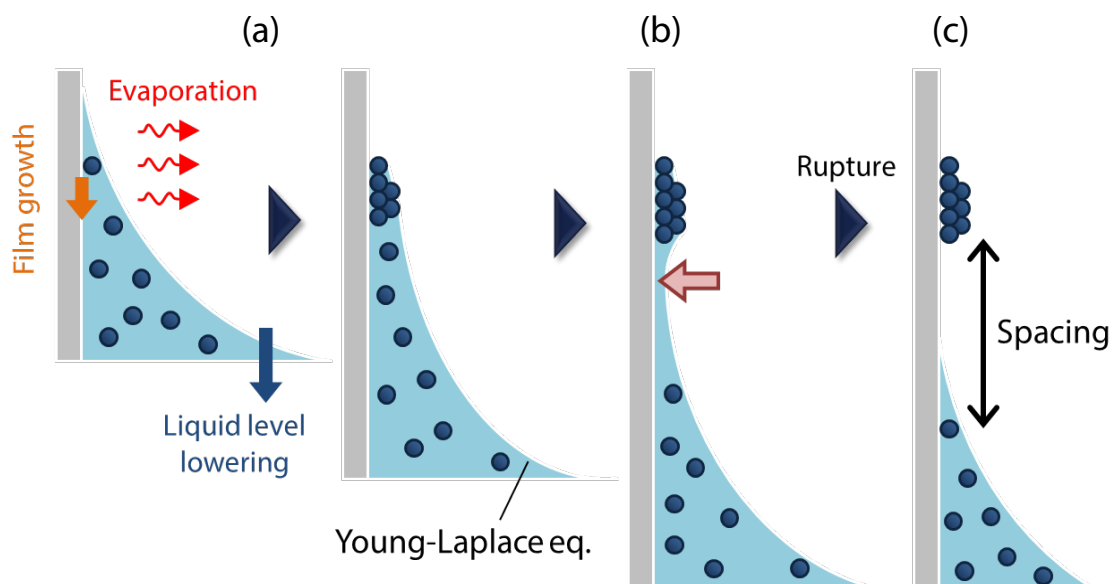


Figure 3.11. Schematics of stripe formation mechanism based on the meniscus rupturing model.

4. 結言

本章では、移流集積法によるストライプ構造形成過程の直接観察を行った。光の干渉縞パターンからメニスカスの形状を求めることにより、初めて、ストライプ構造の形成に伴うメニスカス形状の変化を明らかにした。蒸発の進行に伴い、メニスカスは **Young-Laplace** 式に従った形状を維持したまま下に引き伸ばされていくが、やがて、ある限界において液膜が破断していく様子を観察した。蒸発速度を変化させたときの破断の様子を比較した結果、対流の速度が速いほどメニスカスを凹ませようとする力が大きく、それだけ破断が起こるタイミングも早まることが分かった。これより、層数が多いほど、対流が遅くなり、メニスカスがより下まで引き伸ばされるために、細線間隔が層数に従って増大すると考えられる。以上のようなメニスカスの切断挙動は複雑な動的なプロセスであるため、今後は、実験だけでなく、計算機シミュレーションをも用いた複合的なアプローチが必要であると考えられる。

5. 引用文献

- (1) Watanabe, S.; Inukai, K.; Mizuta, S.; Miyahara, M. T. Mechanism for Stripe Pattern Formation on Hydrophilic Surfaces by Using Convective Self-Assembly. *Langmuir* **2009**, *25*, 7287-7295.
- (2) Ishii, M.; Harada, M.; Nakamura, H. In Situ Observations of the Self-Assembling Process of Colloidal Crystalline Arrays. *Soft Matter* **2007**, *3*, 872-876.
- (3) Yang, L.; Gao, K.; Luo, Y.; Luo, J.; Li, D.; Meng, Q. In Situ Observation and Measurement of Evaporation-Induced Self-Assembly under Controlled Pressure and Temperature. *Langmuir* **2011**, *27*, 1700-1706.
- (4) Yang, L.; Wang, J.; Zhang, Y.; Luo, Y.; Li, D.; Meng, Q. In Situ Optical Microspectroscopy Monitoring of Binary Colloidal Crystal Growth Dynamics Via Evaporation-Induced Cooperative Self-Assembly. *Langmuir* **2012**, *28*, 4160-4167.
- (5) Yang, L.; Zhang, Y.; Luo, J.; Luo, Y.; Gao, K.; Li, D.; Meng, Q. Real-Time Studies of Evaporation-Induced Colloidal Self-Assembly by Optical Microspectroscopy. *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 031605.
- (6) Born, P.; Munoz, A.; Cavelius, C.; Kraus, T. Crystallization Mechanisms in Convective Particle Assembly. *Langmuir* **2012**, *28*, 8300-8308.
- (7) Still, T.; Yunker, P. J.; Yodh, A. G. Surfactant-Induced Marangoni Eddies Alter the Coffee-Rings of Evaporating Colloidal Drops. *Langmuir* **2012**, *28*, 4984-4988.
- (8) Yunker, P.; Gratale, M.; Lohr, M.; Still, T.; Lubensky, T.; Yodh, A. Influence of Particle Shape on Bending Rigidity of Colloidal Monolayer Membranes and Particle Deposition During Droplet Evaporation in Confined Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 228303.
- (9) Yunker, P. J.; Still, T.; Lohr, M. A.; Yodh, A. G. Suppression of the Coffee-Ring Effect by Shape-Dependent Capillary Interactions. *Nature* **2011**, *476*, 308-311.
- (10) Weon, B.; Je, J. Capillary Force Repels Coffee-Ring Effect. *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 015305.
- (11) Xu, L.; Davies, S.; Schofield, A.; Weitz, D. Dynamics of Drying in 3D Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 094502.
- (12) Xu, L.; Bergès, A.; Lu, P. J.; Studart, A. R.; Schofield, A. B.; Oki, H.; Davies, S.; Weitz, D. A. Drying of Complex Suspensions. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 128303.
- (13) Sangani, A.; Lu, C.; Su, K.; Schwarz, J. Capillary Force on Particles near a Drop Edge Resting on a Substrate and a Criterion for Contact Line Pinning. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 011603.
- (14) Leng, J. Drying of a Colloidal Suspension in Confined Geometry. *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 021405.
- (15) Smith, M. I.; Sharp, J. S. Effects of Substrate Constraint on Crack Pattern Formation in Thin Films of Colloidal Polystyrene Particles. *Langmuir* **2011**, *27*, 8009-8017.
- (16) Dufresne, E.; Corwin, E.; Greenblatt, N.; Ashmore, J.; Wang, D.; Dinsmore, A.; Cheng, J.; Xie, X.; Hutchinson, J.; Weitz, D. Flow and Fracture in Drying Nanoparticle Suspensions. *Phys. Rev. Lett.* **2003**,

91, 224501.

- (17) Dufresne, E. R.; Stark, D. J.; Greenblatt, N. A.; Cheng, J. X.; Hutchinson, J. W.; Mahadevan, L.; Weitz, D. A. Dynamics of Fracture in Drying Suspensions. *Langmuir* **2006**, 22, 7144-7147.
- (18) Gauthier, G.; Lazarus, V.; Pauchard, L. Alternating Crack Propagation During Directional Drying. *Langmuir* **2007**, 23, 4715-4718.
- (19) Adachi, E.; Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Stripe Patterns Formed on a Glass Surface During Droplet Evaporation. *Langmuir* **1995**, 11, 1057-1060.
- (20) Maheshwari, S.; Zhang, L.; Zhu, Y.; Chang, H.-C. Coupling between Precipitation and Contact-Line Dynamics: Multiring Stains and Stick-Slip Motion. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 044503.
- (21) Bodiguel, H.; Doumenc, F.; Guerrier, B. Pattern Formation During the Drying of a Colloidal Suspension. *Eur. Phys. J. Special Topics* **2009**, 166, 29-32.
- (22) Bodiguel, H.; Doumenc, F.; Guerrier, B. Stick-Slip Patterning at Low Capillary Numbers for an Evaporating Colloidal Suspension. *Langmuir* **2010**, 26, 10758-10763.
- (23) Pichumani, M.; Giuliani, M.; González-Viñas, W. One-Dimensional Cluster Array at the Three-Phase Contact Line in Diluted Colloids Subjected to Ac Electric Fields. *Phys. Rev. E* **2011**, 83, 047301.
- (24) Giuliani, M.; González-Viñas, W. Contact-Line Speed and Morphology in Vertical Deposition of Diluted Colloids. *Phys. Rev. E* **2009**, 79, 032401.

第 4 章

移流集積過程におけるドット状粒子集積体の 自発的周期配列

1. 緒言

第 2 章および第 3 章で注目したストライプ構造が形成される典型的な粒子濃度条件は、粒子種や粒径によるものの、おおよそ 10^{-6} – 10^{-3} (m^3 -粒子/ m^3 -溶液) の範囲であった。本章では、これよりもさらに低い粒子濃度条件下において、粒子のドット状集積体が周期的に配列した階層構造が自発的に形成されることを見出した。この新たな周期配列構造を構造上の特徴からライン状ドット構造と呼び、本章においてその形成過程および応用の可能性に注目する。

序論でも述べたように、コロイド粒子のパターン状配列には化学的、物理的なテンプレートに沿って粒子を並べていく手法が一般に用いられてきた。近年、その一方で自己集積現象を利用したテンプレートフリーなアプローチも注目を集めており、ストライプ^[1]や多重リング^[2,3]、放射状構造^[2]といったパターンを自己集積プロセスのみで作製する手法が提案されている。それに対して、離散的なクラスター構造は、依然として自己集積プロセスを利用して安定に作製するのは困難な状態にある。その中で、コロイドリソグラフィはテンプレートや従来のリソグラフィ技術を用いることなく、離散的に粒子のクラスターを配列できる数少ない手法の一つである。Xia らはナノ粒子の均一膜の上にサブミクロンサイズの粒子の単層膜を作製し、それをマスクとして反応性イオンエッチングを行うことにより、ナノ粒子の円形集積体が規則的に配列した構造を作製した^[4]。Wolf らは、マイクロサイズの粒子の単層膜に抗体溶液を滴下し、乾燥させた後、その単層膜を基板から取り除くことで抗体のリング状集積体が六角形に配列した基板の作製を行った^[5]。Chen らはコロイドリソグラフィのプロセスを簡略化し、マイクロ粒子と CdSe 量子ドットの混合溶液を基板上で乾燥させることにより、同様のリング状集積体を作製することに成功した^[6]。これらのアプローチはテンプレートフリーなプロセスを実現してはいるものの、代わりに複雑な多段プロセスにならざるを得ない。工学的には、単一の操作により離散的なパターン状にコロイド粒子を配列可能な手法であることが望ましい。さらに、クラスター状配列の対象となるコロイド粒子は、それ自身が特異な性質を有する場合が多いため、その配列手法としては粒子に対しての高い汎用性が求められる。

このような背景から、本章では、移流集積法を用いたライン状ドット構造形成について、種々の因子が構造に及ぼす影響を検討し、さらに形成過程の直接観察を行うことにより、本構造の形成

機構を解明することを目的とする。また、本構造の応用展開の一例として、金粒子を配列させた基板の表面増強ラマン散乱 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 測定を行い、SERS 活性基板としての応用の可能性について検討を行う。

2. 実験方法

2.1. 実験に用いたコロイド溶液と基板

集積実験には、主に粒径 60 nm の金粒子の水分散液 (BBInternational, UK) を用い、直接観察には粒径 100 nm の金粒子の水分散液 (BBInternational) を用いた。その他に、粒径 80 nm の銀粒子 (BBInternational)、粒径 120 nm のシリカ粒子 (触媒化成工業(株))、粒径 200 nm のポリスチレンラテックス (PSL) 粒子 (Polysciences Inc., PA) の水分散液を用いた。以上の粒径は全て公称値である。これらのコロイド分散液は超純水 (Direct Q3 UV Water Purification System, Millipore Corp., MA) を用いて所望の粒子濃度 ϕ [m^3 -粒子/ m^3 -溶液] に調整して用いた。

粒子を配列させる基板として、 $18 \times 18 \text{ mm}^2$ のカバーガラス (松浪硝子工業(株)) を用いた。基板は、予備洗浄としてアセトン (特級, キンダ化学(株))、エタノール (特級, キンダ化学(株))、超純水の順にそれぞれ 5 分間超音波洗浄を行い、そのまま純水中で保存した。実験直前に、圧縮空気で乾燥させた後、プラズマ洗浄を 3 分間施し表面を親水化した。

2.2. 粒子の集積

粒子の集積は、第 2 章と同様の垂直型移流集積法により行った (Fig. 4.1a)。濃度を調整したコロイド分散液 18 mL を 20 mL ビーカーに入れ、温度を一定に保ったインキュベーター (IS600, ヤマト科学(株)) 内に静置し、そこへプラズマ洗浄を施したガラス基板を垂直に浸して固定した。蒸発が起これば、液面が下降していく一方、分散している粒子が溶媒の対流によってメニスカス先端に運ばれ、基板上に堆積していく。インキュベーター内の温度 T は 60, 70, 80 °C で一定とした。一方、インキュベーター内の湿度制御は行っていないが、湿度は実験を通して 10% 以下に保たれていることを確認した。各温度での蒸発速度を、実験の前後における溶液の質量を測定し、その減少速度から求めたところ、それぞれ 0.24 $\mu\text{m/s}$ (60 °C), 0.37 $\mu\text{m/s}$ (70 °C), 0.53 $\mu\text{m/s}$ (80 °C) であった。

作製した構造の観察には、デジタルマイクロスコープ (VHX-600, (株)キーエンス) と走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6700F, JEOL(株)) を使用した。

2.3. 集積過程の直接観察

直接観察実験の概略図を Fig. 4.1b に示す。集積実験で用いたのと同じガラス基板を、洗浄してから図のように角セルの内壁に貼り付けて固定した。そこへコロイド分散液を入れ、角セルを囲んだテープヒーター（図中には描かれていない）により加熱した。基板の内側に形成されたメニスカスにおいて粒子が集積していく様子を、角セルの外側から壁および基板を通して、デジタルマイクロスコープにより観察した。

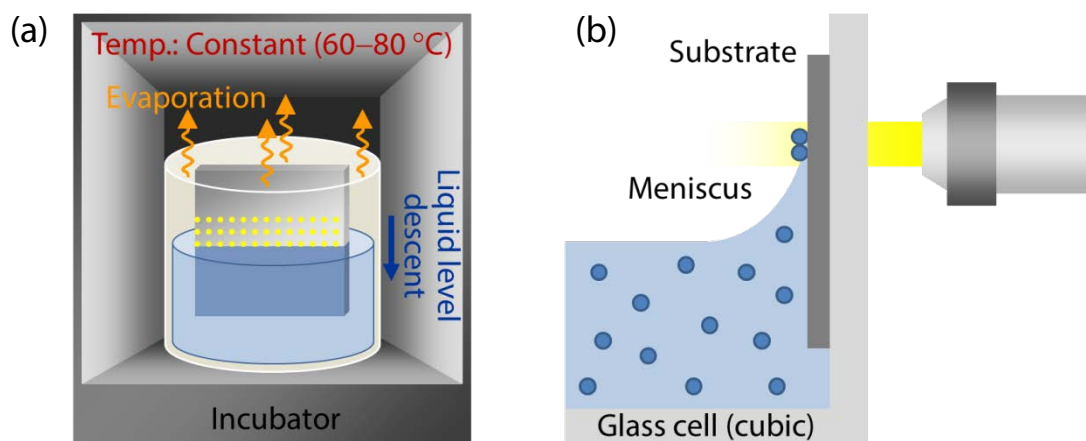


Figure 4.1. Schematic illustrations of the experimental setups for (a) the fabrication of colloidal structures and (b) the direct observation of the particle assembly process.

2.4. SERS 測定

プローブ分子にはローダミン 6G (>98.0%, 東京化成工業(株))を用いた。金粒子が配列した基板にプラズマ洗浄を施して粒子表面の保護剤を取り除いた後、 $1\text{ }\mu\text{M}$ に調整したローダミン 6G エタノール溶液を $15\text{ }\mu\text{L}$ 滴下し、基板全体に広げて乾燥させた。SERS 測定は、レーザーラマン分光計 (NRS-3100, ジャスコインタナショナル(株))を用いて、励起レーザー波長 632.8 nm , レーザー出力 1.5 mW の条件で行った。

3. 実験結果および考察

3.1. ライン状ドット構造

これまでの検討で、ストライプ構造は、均一膜が形成されないような低い粒子濃度条件、典型的には 10^{-6} – 10^{-3} の範囲において形成されることを見出している。粒径 60 nm の金粒子を用いて、 $\phi =$

1.0×10^{-6} , $T = 80^\circ\text{C}$ の条件下で作製したストライプ構造の一例を Fig. 4.2a に示す。本構造も、第 2 章で示したストライプ構造と同様に同じ幅の粒子細線が周期的に配列した構造である。SEM を用いて観察したところ、金粒子の細線は最密充填構造の単層粒子膜であり、細線と細線の間には粒子が堆積していないことが分かった (Fig. 4.2b)。また、粒子濃度を 10^{-7} 程度まで低くしたときには、メニスカス先端に十分な数の粒子が運ばれないため、粒子の集合体がランダムに基板上に堆積し、構造に周期性は見られなかった。

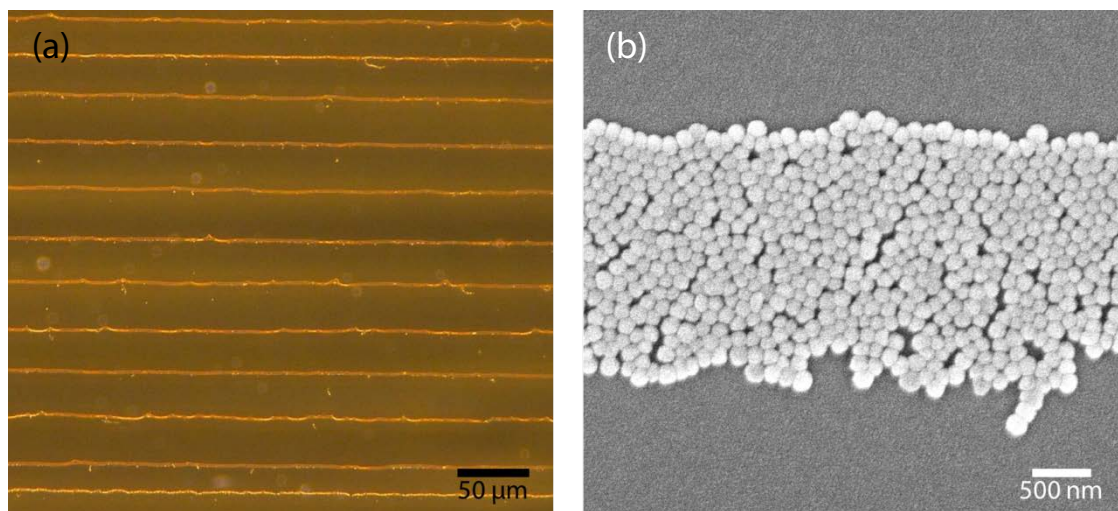


Figure 4.2. (a) Optical micrograph and (b) magnified SEM image of striped patterns of 60 nm gold particles prepared at $\phi = 1.0 \times 10^{-6}$ and 80°C . The white arrow indicates the direction of the liquid-level lowering.

しかし、ストライプ構造が形成される粒子濃度と粒子の集積体がランダムに堆積する粒子濃度の間の領域 (10^{-7} – 10^{-6}) で形成される構造を詳細に調べたところ、ストライプ構造とは異なる新たな周期構造が発現することを見出した。粒径 60 nm の金粒子を、 $\phi = 1.5 \times 10^{-7}$, $T = 70^\circ\text{C}$ で集積させて得られた構造を Fig. 4.3a–c に示す。本構造では、接触線に平行な金粒子の点線が液面下降方向にはほぼ等間隔に配列している (Fig. 4.3a)。SEM を用いて、この点線を拡大して観察したところ、金粒子の集積体が接触線と平行におおよそ等間隔に並んで構成されていた (Fig. 4.3b)。さらに拡大してみると、集積体は、Fig. 4.3c に示したような金粒子数十個以上から成るドット状集積体 (以降、金粒子クラスター) であることが分かった。本構造は、パターン作製のための化学的、物理的なテンプレートなどを一切用いることなく、完全に自己集積のみで形成された高次階層的 (ストライプ／ライン／クラスター／粒子) な周期構造であるといえる。さらに、粒子濃度を $\phi = 5.7 \times 10^{-7}$ に高くしたところ、ドット状集積体のサイズが増大し (Fig. 4.3d,e)、クラスターサイズがマクロな操作因子である粒子濃度によって制御できる可能性を示唆する結果が得られた。これについては 3.2 項で詳細な検討を行う。

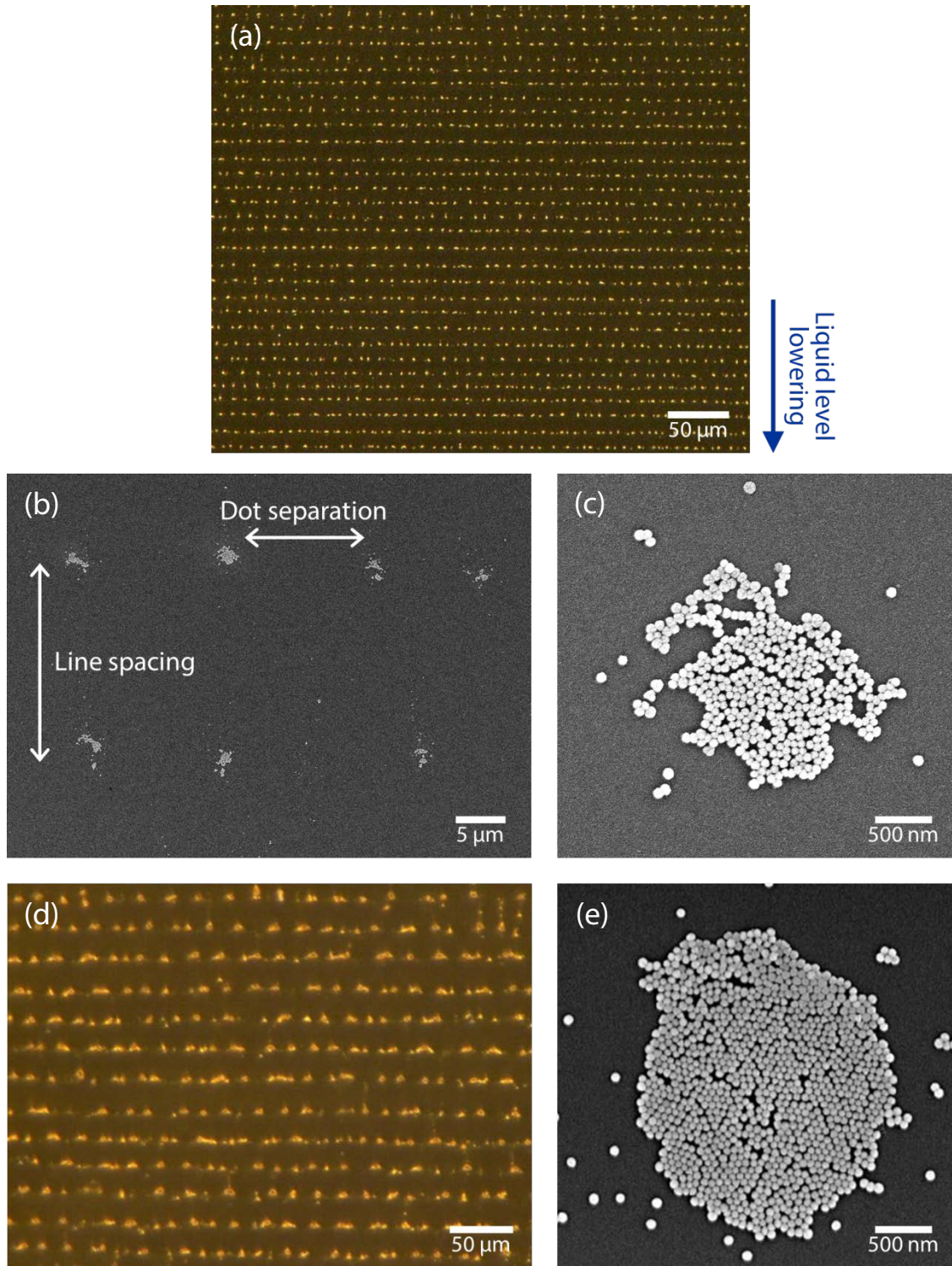


Figure 4.3. (a) Optical image and (b, c) magnified SEM images of cluster arrays obtained using 60 nm gold particles at $\phi = 1.5 \times 10^{-7}$ and 70 °C. (d) Optical image and (e) magnified SEM images of cluster arrays obtained using 60 nm gold particles at $\phi = 5.7 \times 10^{-7}$ and 60 °C. The white arrow indicates the direction of the descending liquid level.

発見当初は、集積された粒子がクラスター構造を形成する原因として、金粒子特有の強い van der Waals 引力が粒子間に働いていることを考えたが、そのような予想に反して、同様の構造は銀粒子(粒径 $d = 80 \text{ nm}$, $\phi = 1.0 \times 10^{-6}$, $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Fig. 4.4a), PSL 粒子($d = 200 \text{ nm}$, $\phi = 1.0 \times 10^{-6}$, $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Fig. 4.4b), シリカ粒子($d = 120 \text{ nm}$, $\phi = 1.0 \times 10^{-7}$, $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Fig. 4.4c,d)でも形成された。このことから、ライン状ドット構造も、ストライプ構造と同様に粒子種や粒径によらず形成される構造であり、その形成される粒子濃度は、ストライプ構造が形成される濃度条件よりも 1 オーダー程度低い 10^{-7} – 10^{-6} の範囲であることが明らかとなった。

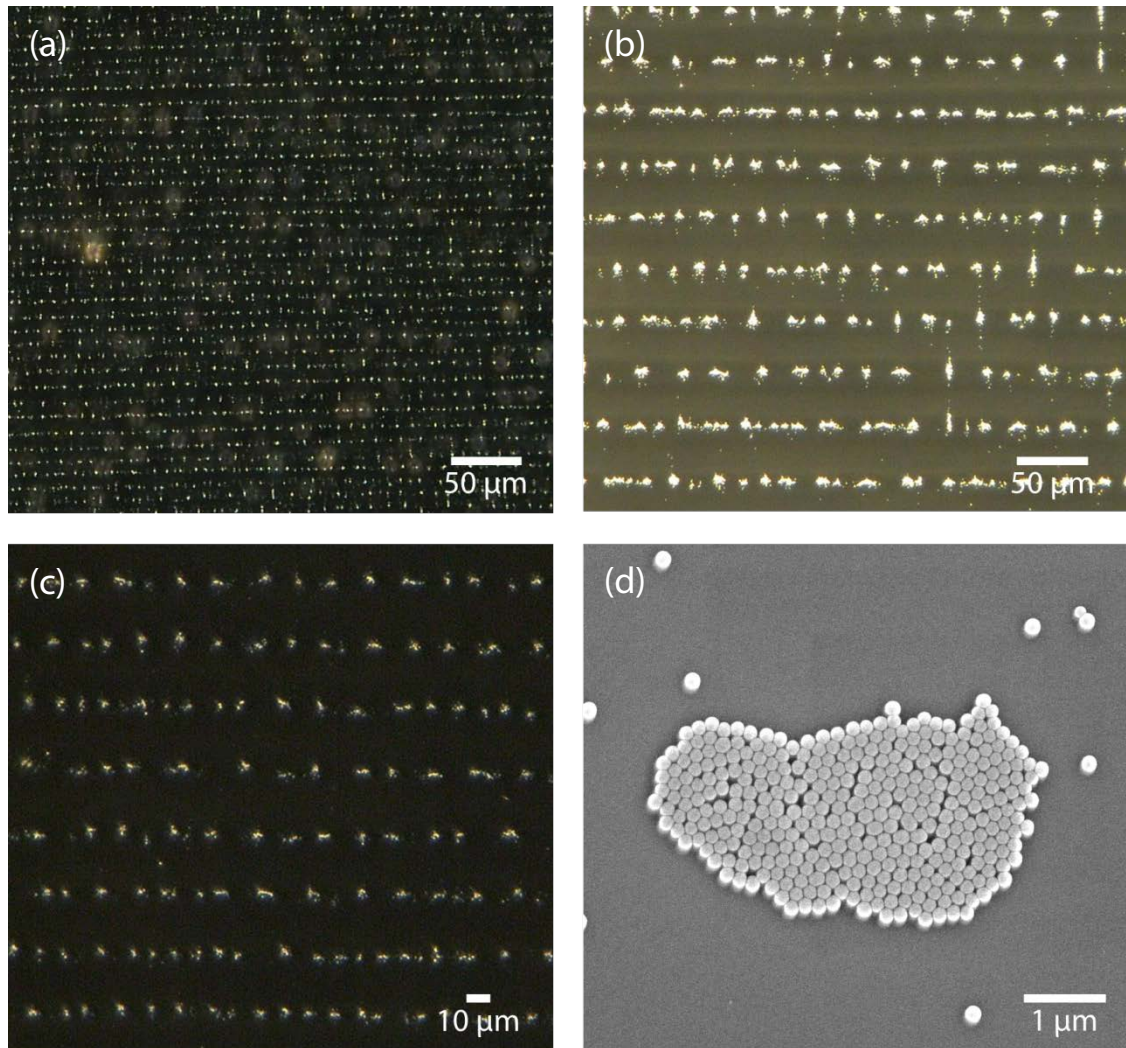


Figure 4.4. Optical micrographs of cluster arrays fabricated from (a) 80 nm silver particles at $\phi = 1.0 \times 10^{-6}$ and $T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) 200 nm PSL particles at $\phi = 1.0 \times 10^{-6}$ and $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and (c) 120 nm silica particles at $\phi = 1.0 \times 10^{-7}$ and $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, indicating that cluster-array formation is universal phenomenon. (d) SEM image of a silica-particle cluster in the Figure (c).

3.2. 粒子濃度, 温度が構造に及ぼす影響

粒径 60 nm の金粒子を用いて, $T = 60, 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で, 粒子濃度を変化させて, ライン状ドット構造を作製した。形成された構造の SEM 像 (例えば, Fig. 4.3c,e) を用いて, クラスターを構成する粒子数を数えた。構成粒子数と粒子濃度の関係を Fig. 4.5a に示す。グラフより, どちらの温度においても, 構成粒子数は粒子濃度に対して線形に増加していることが分かる。これは, 粒子濃度が高いほどメニスカス先端に運ばれる粒子が増加するためであると考えられる。一方, 温度変化に対しては構成粒子数の変化は見られなかった。この結果は, 温度が高いほど蒸発量が増加するためにメニスカス先端に運ばれる粒子数も増加するという事実と矛盾するように思われるが, 蒸発量の増加に伴って液面の下降も速くなり, 細線の形成時間が短くなるため, これらの影響が相殺した結果, クラスターの構成粒子数は温度によらずほぼ一定になったと考えられる。また, クラスター間距離についても SEM 像 (例えば, Fig. 4.3b) を用いて測定したところ, Fig. 4.5b に示すように, 粒子濃度と温度によらずおよそ $13.5\text{ }\mu\text{m}$ で一定であった。他の粒子を用いて作製した構造でも, クラスター間距離にはあまり変化が見られなかったことから, クラスター間隔を決める支配的な因子として溶媒 (本研究では, 水) の物性が考えられる。

$T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ の高温条件では, 粒子はクラスター状に集積するのではなく, Fig. 4.6a に示すように, ライン状に比較的散らばった状態で堆積した。これは, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ における蒸発があまりに早く, 粒子がクラスター状に集積するのに十分な形成時間が得られなかったことに因ると考えられる。以上の結果より, ライン状ドット構造を作製するのに適した温度条件はおよそ $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲であるといえる。しかしながら, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ においても粒子濃度に従って細線を構成する粒子の数が増加するため, 粒子が散らばりやすい高温条件と低粒子濃度条件を組み合わせることにより, Fig. 4.6b–d に示すような, 金粒子の二量体や三量体, 四量体がライン状に並んだ構造の作製が可能である。これらの構造については, 本研究では詳細な検討を行わなかったが, SERS 基板などへの応用に適している可能性がある^[7-9]。

$T = 60, 70, 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した構造について, 粒子細線の間隔 (Fig. 4.3b) を光学像より測定した結果を Fig. 4.7 に示す。細線間隔は, ストライプ構造の場合と同様に, 粒子濃度や温度によらずほぼ一定であった ($\sim 13.6\text{ }\mu\text{m}$)。しかし, その値は Fig. 4.2 で示した同じ金粒子 (粒径 60 nm) から作製したストライプ構造の細線に比べて $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ ほど狭くなっていた。この結果は, ライン状ドット構造の離散的な細線の形成される機構がストライプ構造における形成機構とは異なる可能性を示唆していると考えられる。

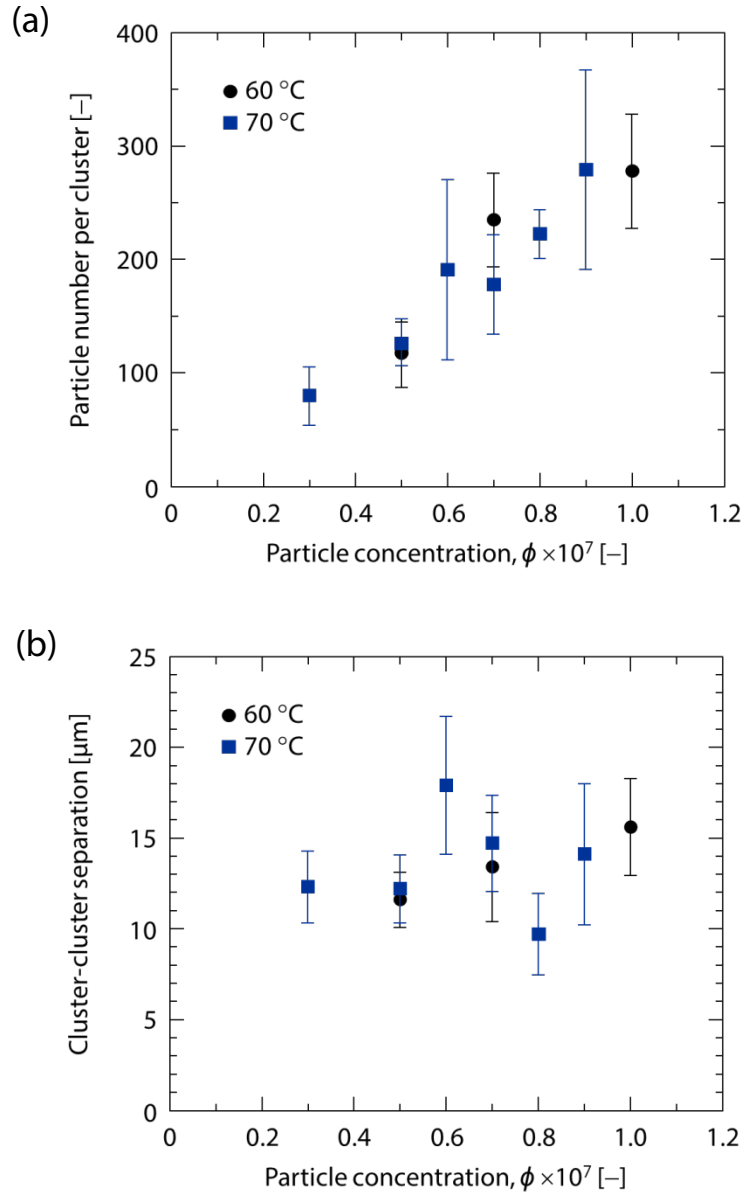


Figure 4.5. Dependence of (a) the number of constituent particles in a cluster, (b) the center-to-center distance between clusters at different temperatures. Error bars indicate the standard deviation.

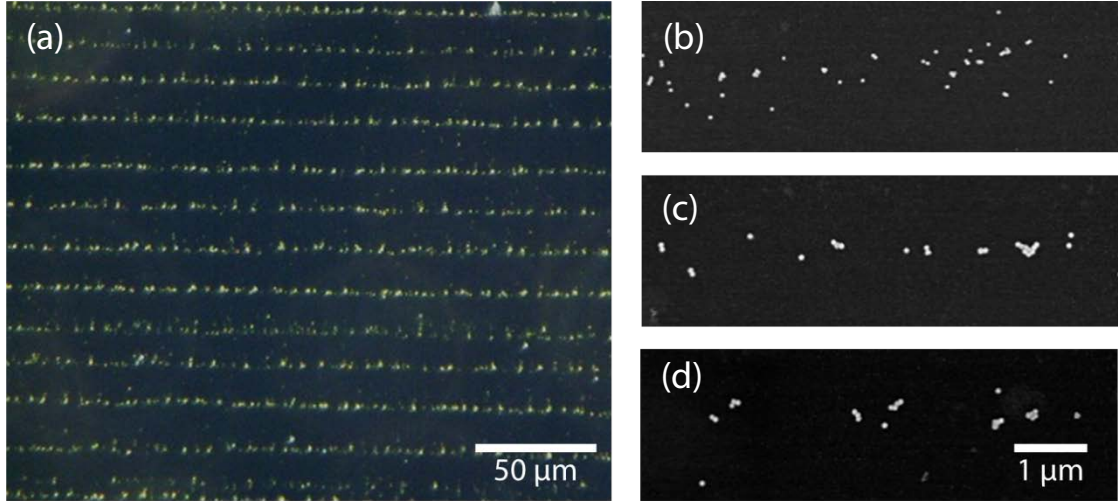


Figure 4.6. (a) Optical micrograph of cluster arrays obtained using 60 nm gold particles at $\phi = 2.8 \times 10^{-8}$ and 80 °C. (b–d) Magnified SEM images of (a).

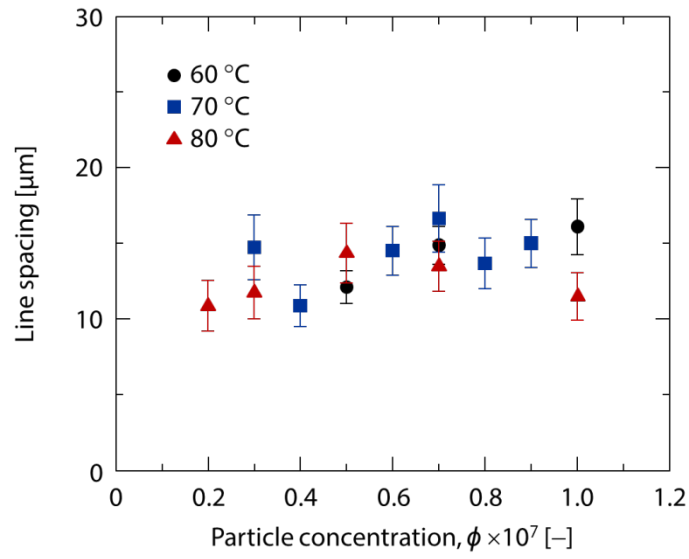


Figure 4.7. Dependence of the line spacing on the particle concentration at different temperatures. Error bars indicate the standard deviation.

3.3. 形成過程の直接観察

ライン状ドット構造の形成機構を明らかにするために形成過程の直接観察を行った。比較のため、粒径 270 nm シリカ粒子のストライプ構造形成過程を Fig. 4.8 に、粒径 100 nm の金粒子のライン状ドット構造形成過程を Fig. 4.9 に示す。第3章でも述べたように、ストライプ構造では、蒸発による液面の下降とともに粒子細線が接触線全体にわたって均等に成長する (Fig. 4.8a)。このとき、成長速度は液面の下降速度に比べて遅いため、蒸発の進行に伴いメニスカスは徐々に下に引き伸ばされる。やがて、十分に引き伸ばされて薄くなったメニスカス先端付近の液膜が破断することがきっかけとなり、そこから比較的ゆっくりと切断が左右に広がっていき (Fig. 4.8b)、接触線が次の位置まで降下した後、再び粒子細線の形成が始まった (Fig. 4.8c)。

それに対して、ライン状ドット構造の形成では、接触線全体にわたって均等に粒子細線が形成される代わりに、離散的に粒子のクラスターが形成され始めた (Fig. 4.9a)。小さいクラスターの多くはすぐに基板上に固定されることはなく、接触線に沿って左右に動いている様子が確認され、また、それらの中には、隣のクラスターと合一するものも存在した。しばらくの間、蒸発によるクラスターの成長が続いた後、メニスカスの先端がライン状に配列したクラスターから外れるように降下した (Fig.

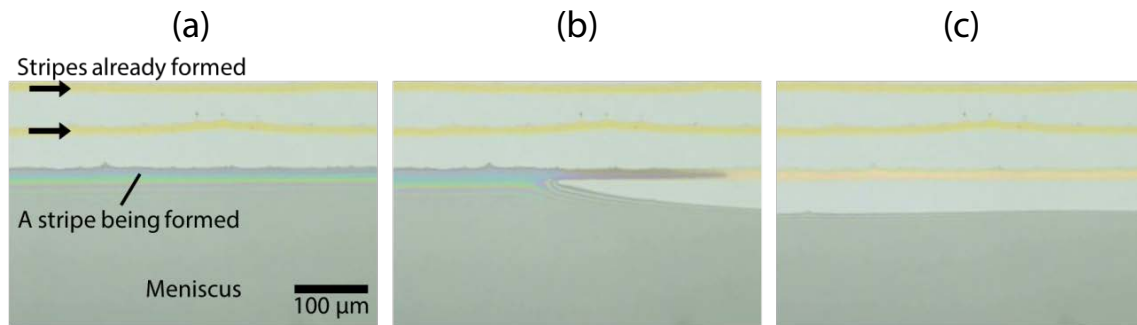


Figure 4.8. Snapshots of the stripe formation process of 270 nm silica particles at a concentration of $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$ at 60 °C.

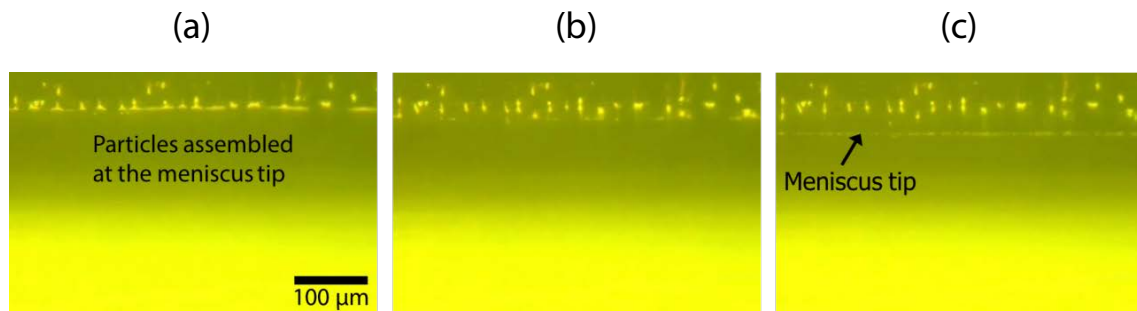


Figure 4.9. Snapshots of the striped cluster array formation process of 100 nm gold particles at a concentration of $\phi = 1.0 \times 10^{-7}$ at 70 °C.

4.9b)。この切断挙動は、ストライプ構造形成時に破断ポイントからメニスカスの切断が始まったのとは異なり、各クラスターにおいて同時発生的にメニスカスが外れ、その結果、接触線は液面に平行な状態を保ったまま瞬間的に降下したと理解できる (Fig. 4.9c)。

3.4. ライン状ドット構造の形成機構

以上の結果を基にして推定されるライン状ドット構造の形成機構は以下の通りである。粒子濃度がおよそ 10^{-6} – 10^{-3} の条件下では、粒子細線の形成が接触線全体にわたって均一に進行できるだけの十分な数の粒子が対流によってメニスカス先端に運ばれるのに対して (Fig. 4.10a), 粒子濃度が 10^{-6} よりも低い条件では、細線を形成するのに粒子数が不足するため、近くの粒子同士が横毛管力によって集合し、クラスターを形成してゆく (Fig. 4.10b)。さらに、粒子の熱伝導性のために、粒子クラスター付近における蒸発は増大し、クラスターに向かう流れが発生する結果、先端部に運ばれた粒子は均一に堆積して細線を形成するのではなく、クラスターが成長するように集積していく。また、それと同時に、基板に固定されずに接触線に沿って移動しているクラスターの合一によってもクラスターが成長する。詳細には明らかになっていないが、この過程において、クラスターにより誘起された溶媒の流れおよびメニスカスの形状変化によってクラスターの間隔が決まるため、Fig. 4.5b に示したようにおおよそ等間隔に配列すると考えられる。粒子種や濃度に対してクラスター間隔の変化があまり見られなかったことから、この形成機構は妥当なものであり、溶媒の物性が間隔を決める支配的な因子になっていると考えられる。

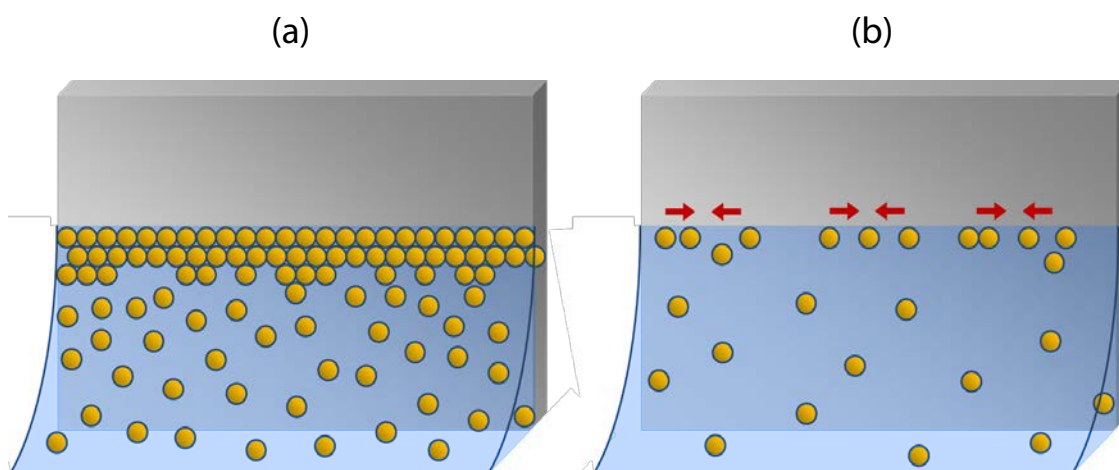


Figure 4.10. Schematic illustration of the particle assembly process at (a) $\phi = 10^{-6}$ – 10^{-3} and (b) $\phi < 10^{-6}$.

さらに、形成された構造によってメニスカスの切断挙動が変化する (Fig. 4.11)。ストライプ構造では、メニスカスを粒子細線全体で強固に保持するため (Fig. 4.11a)、メニスカスが十分引き伸ばされてから、薄くなった液膜の破断がきっかけとなってメニスカスが比較的ゆっくりと切断される。これに対して、ライン状ドット構造は、メニスカスを離散的な点で保持しており (Fig. 4.11b)、その力は線で保持するストライプ構造に比べて小さいため、液面の下降に抗しきれずに早いタイミングでメニスカスの先端がライン状に並んだクラスターから同時に外れるように降下する。その結果、接触線は液面に平行なまま瞬間的に降下し、また、形成される間隔はストライプ構造よりも狭くなる。つまり、ライン状ドット構造は、粒子濃度が低いために粒子細線の形態が離散的なクラスター構造へと変化し、その形態によってメニスカスの切断挙動も変化して形成された構造であると言える。

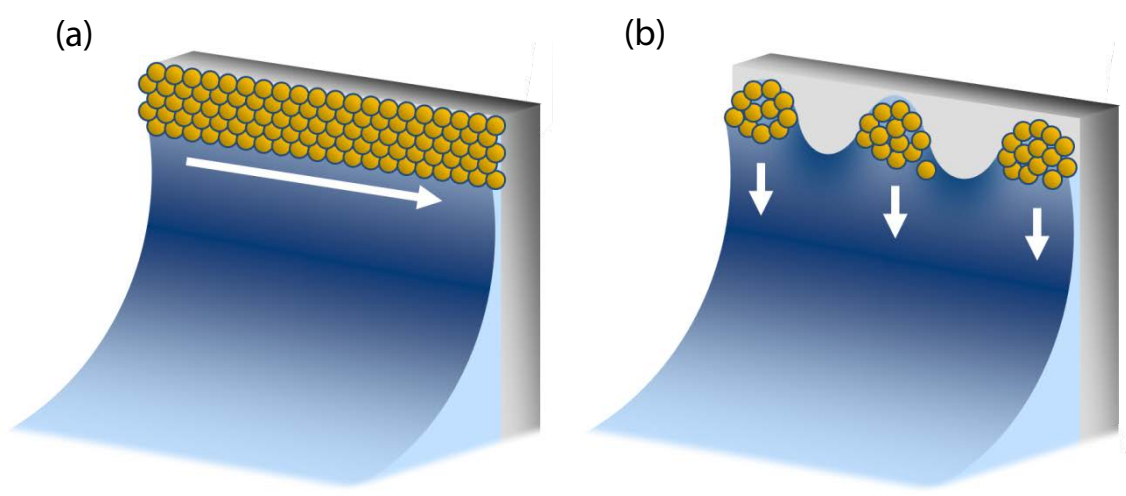


Figure 4.11. Schematic representation of the meniscus in the case of (a) stripe and (b) stripes cluster array formation.

3.5. 表面増強ラマン散乱(SERS)測定

近接した金属ナノ粒子に挟まれた領域 (hot spot) では、粒子表面に発生した表面プラズモンの干渉により非常に強い電場が発生する結果、表面増強ラマン散乱 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 活性が極端に上がることが知られている^[10-13]。そこで、本研究で作製した金粒子や銀粒子のライン状ドット構造の SERS 活性基板への応用を考えた。一例として、粒径 60 nm の金粒子を $\phi = 1.5 \times 10^{-8}$, $T = 70^\circ\text{C}$ の条件で集積させて得られたライン状ドット構造を用いて、ローダミン 6G のラマンスペクトル測定を行った。比較として、同じ基板の集積体が存在しない点、そして粒径 120 nm のシリカ粒子のライン状ドット構造 ($\phi = 8.0 \times 10^{-7}$, $T = 70^\circ\text{C}$) のクラスター上においても測定を行った。これらの結果をそれぞれの測定ポイントの光学像と併せて Fig. 4.12 に示す。金粒子の堆積していない基板上 (b) やシリカ粒子クラスター上 (c) ではピークがみられなかったのに対して、金粒子クラスター (a) では明らかなローダミン 6G 特有のピークが観測された。同様のピークは他の金粒子クラスターでも確認できたことから、各々のクラスターが SERS 活性を有していると考

えられる。先述の通り、本法は配列させる粒子の粒径や形状によらず適用可能であり、またクラスターを構成する粒子数を濃度や温度によって容易に制御できるため、これらの因子を最適化していくことで、更なる散乱強度の増大が期待できる。しかしながら、本法を用いて SERS 活性基板を作製することの最大の利点は、このような活性点が周期的に配列した基板を簡便かつ低コストに作製できる点にあり、例えば細胞の *in situ* 観察といったバイオセンシング技術などへの応用が有効であると考えられる。

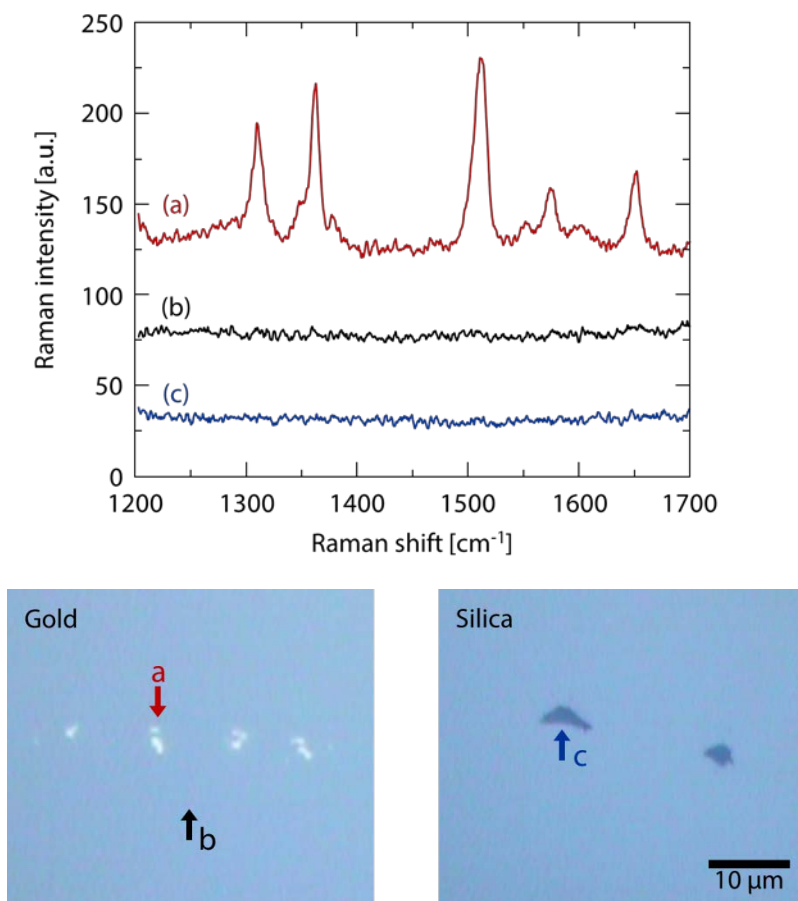


Figure 4.12. Raman spectra of Rhodamine 6G measured on (a) a cluster of 60 nm gold particles, (b) the blank space between the patterned gold cluster arrays, and (c) a cluster of 120 nm silica particles. The cluster array of gold particles was prepared at $\phi = 1.5 \times 10^{-8}$ and 70 °C, and the silica particles at $\phi = 8.0 \times 10^{-7}$ and 70 °C.

4. 結言

本章では、移流集積法を用いた粒子集積体の自発的な周期構造形成について検討を行った。得られた構造は、金粒子クラスターが接触線と平行な方向におおよそ等間隔に並んで構成する点線が、さらに垂直方向に等間隔で配列した階層構造(ライン状ドット構造)であった。本構造の形成

は、金粒子に限られたものではなく、銀やシリカ、PSL 粒子など粒子種や粒径によらずに、ストライプ構造が形成される濃度条件よりも低いごく狭い範囲の濃度条件で起こることを見出した。粒子濃度の増加に対して、クラスターサイズはおおよそ線形に増加する一方、クラスター間隔はおおよそ一定であった。また、点線の間隔も濃度によらず一定であったが、その値は同じ粒子から得られたストライプ構造の細線間隔よりも狭かった。集積過程を直接観察し、ストライプ構造形成時と比較を行った結果、メニスカス先端に運ばれた粒子が均一な粒子細線を形成できずに次第にクラスターを形成していき、その離散的なクラスターでメニスカスを保持するために切断が早まり、さらにその切断挙動も変化していることを明らかにした。金粒子で作製したライン状ドット構造を用いて SERS 測定を行い、各々の金粒子クラスターが SERS 活性を有していることを確認した。

5. 引用文献

- (1) Watanabe, S.; Inukai, K.; Mizuta, S.; Miyahara, M. T. Mechanism for Stripe Pattern Formation on Hydrophilic Surfaces by Using Convective Self-Assembly. *Langmuir* **2009**, *25*, 7287-7295.
- (2) Xu, J.; Xia, J.; Lin, Z. Evaporation-Induced Self-Assembly of Nanoparticles from a Sphere-on-Flat Geometry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1860-1863.
- (3) Han, W.; Byun, M.; Lin, Z. Assembling and Positioning Latex Nanoparticles Via Controlled Evaporative Self-Assembly. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16968-16972.
- (4) Xia, D.; Ku, Z.; Li, D.; Brueck, S. R. J. Formation of Hierarchical Nanoparticle Pattern Arrays Using Colloidal Lithography and Two-Step Self-Assembly: Microspheres Atop Nanospheres. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1847-1854.
- (5) Wolf, C.; Li, Q. Tunable Two-Dimensional Array Patterning of Antibody Annuli through Microsphere Templating. *Langmuir* **2010**, *26*, 12068-12074.
- (6) Chen, J.; Liao, W.-S.; Chen, X.; Yang, T.; Wark, S. E.; Son, D. H.; Batteas, J. D.; Cremer, P. S. Evaporation-Induced Assembly of Quantum Dots into Nanorings. *ACS Nano* **2009**, *3*, 173-180.
- (7) Li, W.; Camargo, P. H.; Lu, X.; Xia, Y. Dimers of Silver Nanospheres: Facile Synthesis and Their Use as Hot Spots for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 485-490.
- (8) Imura, K.; Okamoto, H.; Hossain, M. K.; Kitajima, M. Visualization of Localized Intense Optical Fields in Single Gold-Nanoparticle Assemblies and Ultrasensitive Raman Active Sites. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2173-2176.
- (9) Polavarapu, L.; Xu, Q. H. Water-Soluble Conjugated Polymer-Induced Self-Assembly of Gold Nanoparticles and Its Application to SERS. *Langmuir* **2008**, *24*, 10608-10611.
- (10) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163-166.
- (11) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. Ultrasensitive Chemical Analysis by

Raman Spectroscopy. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2957-2976.

(12) Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R.; Feld, M. S. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667-1670.

(13) Nie, S. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* **1997**, 275, 1102-1106.

第 5 章

二段階移流集積法を用いたコロイド粒子の 格子ネットワーク状配列

1. 緒言

コロイド粒子のパターン状配列が近年注目を集めていることについては前述の通りである。中でも、ネットワーク状パターンはセンサー、細胞アレイ基板^[1,2]、透明導電膜^[3-7]、太陽電池^[8]など多様な分野において応用が期待される。そのため、このようなネットワーク構造をより簡便かつ安価に作製することを目的に、従来の **Top-down** 型のリソグラフィ技術^[2]や基板上に作製されたテンプレートを用いた手法^[9]に代わる、自己集積現象を積極的に利用した手法が提案されている。Celio らは、コロイド溶液の上に乘せたテンプレートに沿うように接触線の形状を変化させることで、ポリスチレン粒子を四角形あるいは六角形のネットワーク状に配列させた^[10]。その後、同様のアプローチが他の研究グループによってもいくつか報告されている^[3,5,11]。Vakarelski らは、まず基板上に粒径が 50–100 μm のラテックス粒子の単層膜を作製し、これをテンプレートとして金ナノ粒子のマイクロ細線ネットワークを作製した^[4]。一方、Harris らは穴の開いたテンプレートを液滴の上にマスクとして被せることで蒸発速度を制御し、ネットワーク状に粒子を配列させた (Evaporative lithography)^[12]。これらの手法はリソグラフィ技術による基板への加工が不要であり、大幅な生産性の向上に成功している。しかし、なおもパターンごとにテンプレートは必要であり、また、大面積に均一なパターンを作製することが困難であるという課題も残っている。そのため、より簡便かつスケールアップが容易な、“テンプレートフリー”な手法の確立が望まれる。

このような背景から、本章では、移流集積法によるストライプ状粒子配列膜 (ストライプ構造) 作製技術を発展させ、新たなコロイド粒子のネットワーク状配列手法である「二段階移流集積法 (Two-step convective self-assembly technique)」を提案する。本手法は、一度ストライプ構造を作製した後、基板を 90°回転させて二度目のストライプ構造を作製するという非常にシンプルな操作によって粒子を格子ネットワーク状に配列させることが可能な、完全に“テンプレートフリー”な粒子配列手法である。粒子濃度や粒径、粒子種が格子ネットワーク構造 (以下、格子構造)、特に交点の構造に及ぼす影響を検討し、形成過程の理解を試みる。また、本構造の応用の一例として、透明導電膜を作製し、光透過性と導電性により性能評価を行う。

2. 実験

2.1. 実験に用いた粒子と基板

本実験では、主に粒径 120 nm のシリカ粒子(スフェリカスラリー120, 触媒化成工業(株))を用いた。その他には、粒径 45, 270 nm のシリカ粒子(カタロイド SI-45P, スフェリカスラリー300, どちらも触媒化成工業(株))および粒径 10–15 nm の銀粒子(ファインスフィア SVW001, 日本ペイント(株))を用いた。ここで、粒径は公称値である。これらの粒子は全て水分散液の状態で調達し、超純水(Direct Q3 UV Water Purification System, Millipore Corp.)を用いて所望の粒子濃度 ϕ [m^3 -粒子/ m^3 -溶液]に調整して用いた。

粒子を配列させる基板には、 $18 \times 18 \text{ mm}^2$ のカバーガラス(松浪硝子工業(株))を用いた。基板は予備洗浄としてアセトン(特級, キシダ化学(株)), エタノール(特級, キシダ化学(株)), 純水の順にそれぞれ 5 分間の超音波洗浄を行い、そのまま純水中で保存した。実験直前に圧縮空気乾燥させた後、プラズマ洗浄を 3 分間施し表面を親水化した。

2.2. 二段階移流集積法

本手法の概略図を Fig. 5.1 に示す。濃度を調整したコロイド分散液 18 mL を 20 mL ビーカーに入れ、温度を 60 °C に保ったインキュベーター(Incubator IS600, ヤマト科学(株))内に静置し、そこへプラズマ洗浄を施したガラス基板を垂直に浸して固定した。蒸発が起これば、液面が下降していく一方、分散している粒子が溶媒の対流によってメニスカス先端に運ばれ、基板上に堆積して

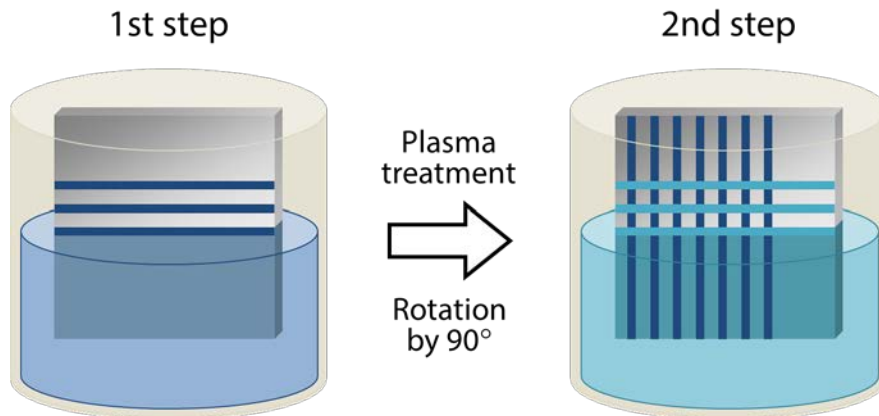


Figure 5.1. Schematic illustration of two-step convective self-assembly method for fabrication of grid patterns. In the first step, a hydrophilic glass substrate was immersed vertically in a suspension in a glass vessel, which was placed in an incubator. After the first assembly, the same substrate was treated with a plasma cleaner to restore its hydrophilicity. In the second step, the substrate with the stripes was rotated by 90° and again immersed vertically in the colloidal suspension.

いく。ここで粒子濃度を(粒子にもよるが典型的には) 10^{-6} – 10^{-4} の範囲に調整しておくことでストライプ構造が形成される(第一ステップ)。ストライプ構造が形成された基板に、再びプラズマ洗浄を施し親水性を回復させた後、90°回転させた状態でコロイド分散液に浸し、第一ステップと同様にストライプ構造を形成させることで格子状パターンを作製した(第二ステップ)。インキュベーター内の湿度制御は行っていないが、実験を通して 10%以下に保たれていることを確認した。このときの蒸発速度は、実験の前後における溶液の質量を測定し、その減少速度から求めたところ、 $0.24 \pm 0.01 \mu\text{m/s}$ であった。

作製した構造の観察には、デジタルマイクロスコープ(VHX-600, (株)キーエンス)と走査型電子顕微鏡(SEM) (JSM-6700F, JEOL(株))を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1. 格子構造の作製

第一ステップで作製したストライプ構造の一例として、粒径 120 nm シリカ粒子を用いて、粒子濃度 $\phi_1 = 1.0 \times 10^{-5}$ 、温度 $T = 60^\circ\text{C}$ の条件で作製したストライプ構造を Fig. 5.2 に示す。以降では、粒子濃度 ϕ の添え字 1, 2 は、それぞれ第一ステップ、第二ステップにおける粒子濃度であることを、添え字のない ϕ は通常の移流集積を行ったことを表す。本論文でストライプ構造と呼んでいるこの構造は、最密充填構造をとった単層粒子膜(Fig. 5.2b)の細線が周期的に配列した構造である。デジタルマイクロスコープにより粒子細線の幅と間隔を測定したところ、それぞれ $7.2 \pm 0.6 \mu\text{m}$, $29.7 \pm 2.0 \mu\text{m}$ であった。その形成過程について第 2 章および第 3 章の結果を要約すると次のようになる。

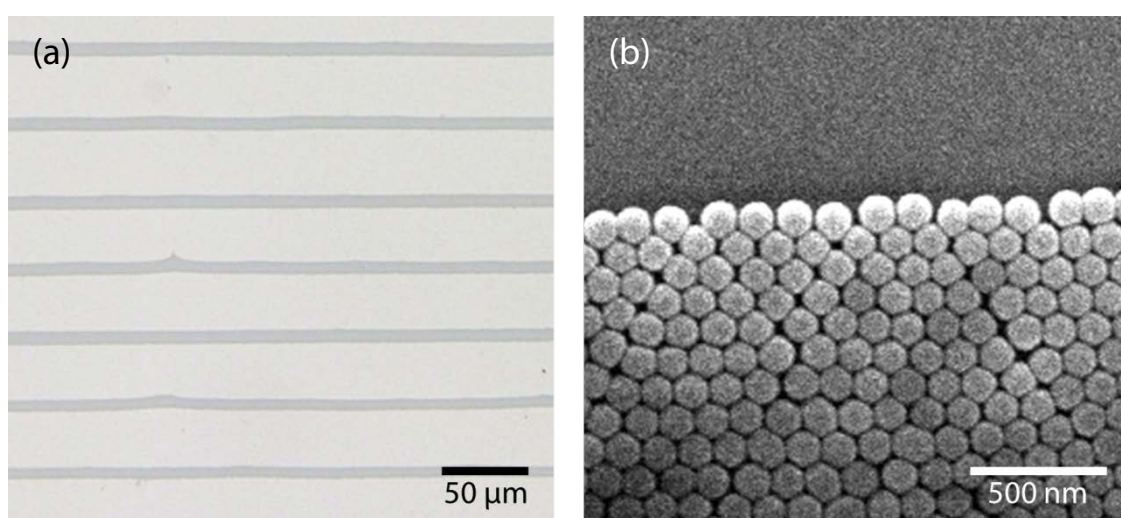


Figure 5.2. (a) Optical micrograph of stripe pattern obtained using 120 nm silica particle suspension with $\phi_1 = 1.0 \times 10^{-5}$ in first step. (b) SEM image of particulate line.

粒子濃度が低く、粒子膜の成長速度が蒸発による液面の下降速度に比べて遅くなるため、蒸発の進行にともなってメニスカスが下に引き伸ばされていく。やがてメニスカスの液膜が薄くなり切断が起こると、それによって粒子膜の成長は止まり、細線が形成される。接触線は次に安定な位置まで降下した後、再び粒子細線の形成が始まる。このようなプロセスが繰り返されることによってマイクロオーダーの周期構造が自発的に形成される。

第一ステップで作製したストライプ構造を 90° 回転させ、二回目の移流集積を実施した。Fig. 5.2 に示したストライプ構造を用いて、粒径 120 nm のシリカ粒子を第一ステップと同じ粒子濃度条件、 $\phi_2 = 1.0 \times 10^{-5}$ で集積させて得られた格子構造を Fig. 5.3 に示す。縦の細線が第一ステップ、横の

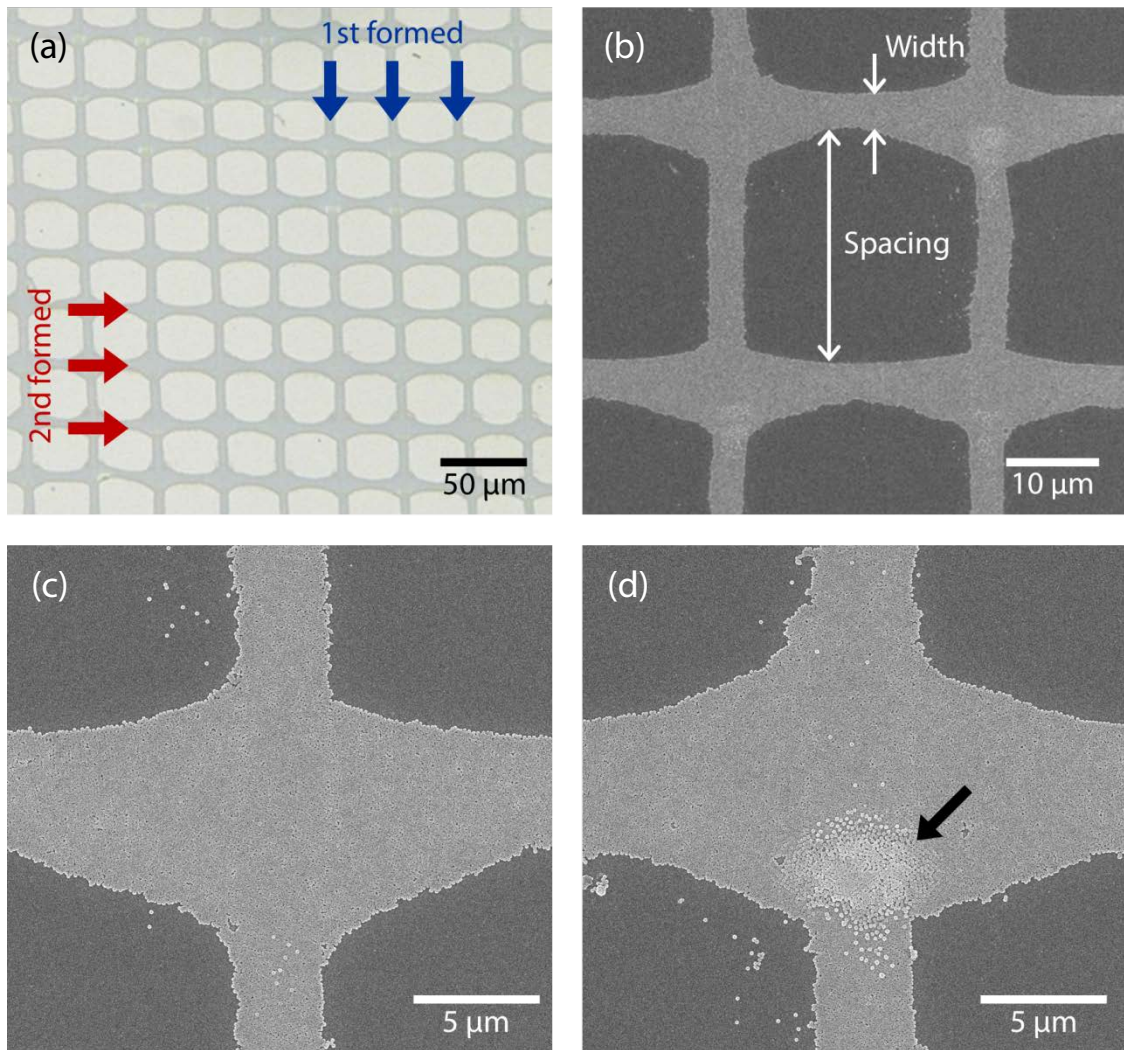


Figure 5.3. (a) Optical micrograph and (b) SEM image of grid pattern formed using 120 nm silica particle suspension with $\phi_2 = 1.0 \times 10^{-5}$ on substrate with stripe pattern (Figure 5.2) in second step. Before the second assembly, the substrate was plasma-treated. The vertical and horizontal stripes were formed in the first and second step, respectively. In this grid pattern, (c) most junctions are monolayers, whereas (d) only a few junctions are bilayers, where the second layer is indicated by an arrow.

細線が第二ステップで形成されたものである(以降でも、格子構造の画像については、第一ステップ、第二ステップで形成されたストライプがそれぞれ縦、横になるような向きで示す)。格子作製後、デジタルマイクロスコープを使用して第一ステップで作製した粒子細線の幅を再度測定したところ、 $6.7 \pm 0.8 \mu\text{m}$ であり、二回目の集積前後において細線の幅はほぼ変化していなかった。このことから、粒子と基板との付着力(ファンデルワールス力)は十分強力であり、第一ステップで堆積した粒子細線は、第二ステップで溶液に浸されても基板上に堆積したままであることが確認できた。一方、第二ステップで形成された粒子細線の幅と間隔はそれぞれ $5.7 \pm 0.8 \mu\text{m}$ と $27.3 \pm 2.6 \mu\text{m}$ であった。何も堆積していない通常の基板に形成されるストライプ構造の値に比べて小さくなっているのは、縦のストライプ構造によってメニスカスの形状が変化していること、また縦の細線からの蒸発分だけ溶媒の対流が速くなっていることにより、メニスカスの切断が早まったためと考えられる。SEM により交点を詳細に観察したところ、第二ステップで形成された粒子細線は、粒界が見られないほど連続的に縦の(第一ステップで形成された)細線と交わり、またその交点付近では細線の幅が広がっていた(Fig. 5.3b)。さらに、直感に反してほとんどの交点は、Fig. 5.3c のように単層であった。いくつかの交点では、二層目の堆積が確認されたが(Fig. 5.3d)、それらは矢印で示されているように、交点の中でも下方の一部に限られていた。このような交点の単層構造は、Kim らが水平型の移流集積法を用いて同様に作製した格子構造の交点では、二回目の細線が一回目の細線の上にきれいに重なった二層構造であったこと^[13]と対照的である。

このような格子構造の形成は、一見自然な結果のように思われる。しかし、実際は、第一ステップ後に、そのまま二回目の粒子集積を行った場合には、Fig. 5.4 に示したように、ストライプ構造は形成されず、縦の細線の周りに零状の集積体が不規則に堆積しただけであった。これは、第一ステップの集積直前に基板の親水化処理を行ってはいないものの、集積中に空気にさらされたことで基板の親水度が弱まったことが原因であると考えられる。すなわち、Fig. 5.3 のような規則性の高い

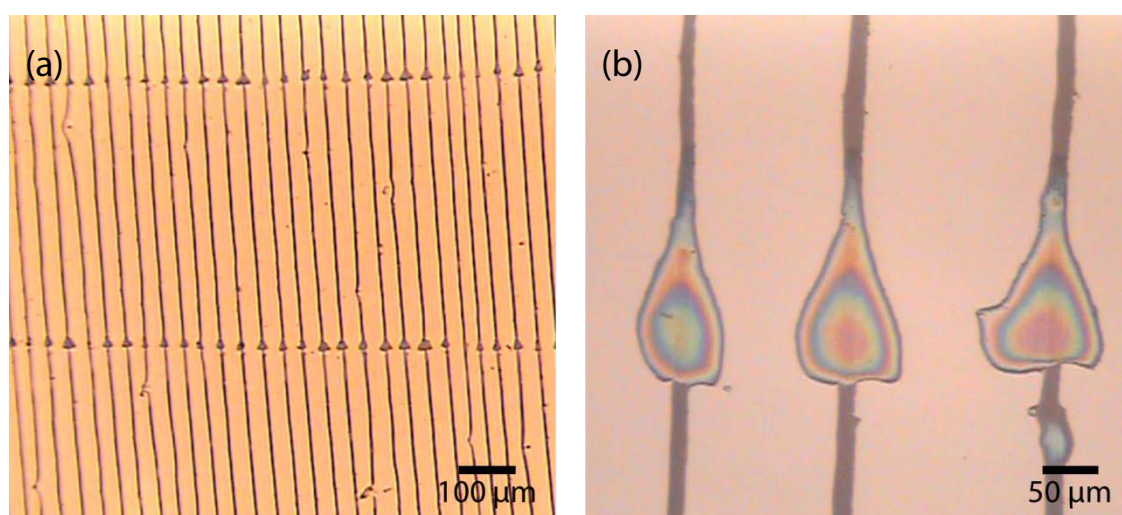


Figure 5.4. (a,b) Optical micrographs of the structure formed using 120 nm silica particle suspension with $\phi_2 = 1.0 \times 10^{-5}$ on substrate with stripe pattern (Figure 5.2) in second step. Before the second assembly, the substrate was not plasma-treated.

格子構造を作製するためには、第二ステップの直前に基板にもう一度プラズマ洗浄を施し、その親水性を回復させてやるのが鍵であると言える。

3.2. 粒子濃度が交点の形成に及ぼす影響

粒子濃度 $\phi_1 = 1.0 \times 10^{-5}$ の条件で作製したストライプ構造に対して、第二ステップの粒子濃度を $\phi_2 = 5.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-4}$ の範囲で変化させて格子構造の作製を行った。得られた構造の光学像を Fig. 5.5a-d に示す。また、比較のため、粒子濃度 ϕ_2 と同条件で通常の基板上に作製したストライプ構造の光学像を Fig. 5.5e-h に示す。Fig. 5.5 で上下に配置された画像において、横ストライプの構造の違いは、単に縦の(第一ステップで形成された)細線の有無のみに因るものであると考えられる。

通常の基板であれば、粒子濃度が $\phi_2 = 5.0 \times 10^{-6}$ と非常に低い条件でも、直線状の幅の狭い細線が形成されたのに対して (Fig. 5.5e), 縦のストライプがある場合には、粒子は縦細線付近に偏って集積しており、その分交点間では粒子が不足し、細線が垂れ下がった形状をとっている (Fig. 5.5a)。粒子濃度をおよそ 1.0×10^{-5} 程度まで上げて初めて、縦の細線の存在に関わらず直線状の粒子細線が形成され、Fig. 5.3 に示したような格子構造が得られた。粒子濃度 $\phi_2 = 2.0 \times 10^{-5}$ は、通

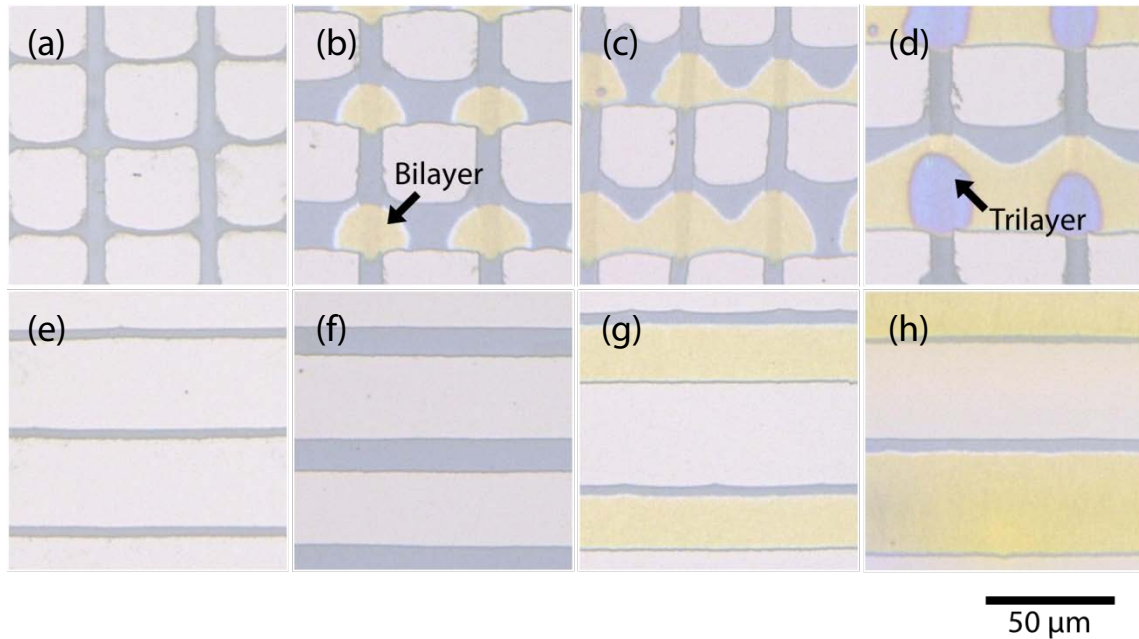


Figure 5.5. (a–d) Optical micrograph of grid patterns formed using 120 nm silica particles, demonstrating effects of particle concentration in second step. With a fixed concentration in the first step ($\phi_1 = 1.0 \times 10^{-5}$), we varied the concentration in the second step; $\phi_2 =$ (a) 5.0×10^{-6} , (b) 2.0×10^{-5} , (c) 5.0×10^{-5} , and (d) 1.0×10^{-4} . (e–h) Optical micrographs of stripe patterns formed without vertical stripe using 120 nm silica particle suspensions with same concentration as that in upper panels: $\phi =$ (e) 5.0×10^{-6} , (f) 2.0×10^{-5} , (g) 5.0×10^{-5} , and (h) 1.0×10^{-4} .

常は単層のストライプ構造 (Fig. 5.5f) が形成される条件であるが、縦のストライプが存在することにより交点上に半円形の二層目が堆積した (Fig. 5.5b, 黄色部分)。ここで、粒子膜の色の変化は、可視光の干渉に因るもので粒子膜の層数に応じて変化することが知られている^[14]。粒子濃度を、通常の基板上でも二層膜のストライプ構造 (Fig. 5.5g,h) が形成されるような条件、 $\phi_2 = 5.0 \times 10^{-5}$, 1.0×10^{-4} まで上げていったところ、二層膜の範囲は拡大していき (Fig. 5.5c), やがて交点上で三層目の形成が始まった (Fig. 5.5d, 青紫色部分)。以上の結果より、第二ステップでは、縦の細線の存在により、明らかに粒子が交点に集められていることがわかった。

3.3. 格子構造形成メカニズム

これまでの結果を基にして格子構造の形成過程を明らかにする。第一ステップは通常のストライプ構造形成と同じであるため、ここでは第二ステップのみを対象とする。縦のストライプ構造を持つ基板への粒子の集積過程の模式図を Fig. 5.6 に示す。シリカ粒子のストライプ構造が形成された基板をコロイド分散液に浸したとき、その粒子細線は表面が親水性の多孔体であり水を吸引するために、形成されるメニスカスは Fig. 5.6a のように細線によって持ち上げられた形状をとると考えられる。実際に、粒径 120 nm のシリカ粒子の縦ストライプを持った基板を水に浸して観察したところ、粒子細線によるメニスカスの形状変化が観察できた (Fig. 5.6b)。粒子膜 (橙色の範囲) からの溶媒の蒸発分だけ、溶媒の消費量が多くなるため、図中の矢印のように縦の粒子細線に向かう対流が発生する。この流れによって、粒子は蒸発量が多い縦の細線に向かって運ばれ、最密に配列していくため、Fig. 5.3 のように、粒界が見られないほど滑らかに縦と横の細線が接続した交点 が形成されたと考えられる。このことは、粒子濃度が低い条件において、縦細線付近に粒子が運ばれるために細線間で粒子が不足し、接触線を十分に固定できずに垂れ下がった構造が形成された結果 (Fig. 5.5b) とも整合する。このような偏った流れの影響下においても、縦の細線付近だけでなくその間にも十分な数の粒子が運ばれて直線の粒子細線が形成される粒子濃度が、およそ 10^{-5} 程度であったと理解できる (Fig. 5.3a)。

縦の細線に向かう流れによって、粒子が交点に優先的に運ばれるにもかかわらずその多くが単層であったことは (Fig. 5.3a, 5.5a), 一見矛盾しているように思われるが、粒子が堆積可能な空間を考えることで以下のように説明できる。Fig. 5.6c,d は、粒子の集積過程を粒子濃度が低い条件と高い条件それぞれに対して立体的に模式図で表したものがである。図中の赤色で示した範囲には、メニスカスと粒子膜の間に粒子が入り込む空間がないのに対して、緑色で示した範囲は粒子が入り込むだけの空間が存在していると考えられる。細線の形成が始まった直後には、細線に向かう流れによって運ばれてきた粒子は赤色の空間には入れず、その隣に接触線に沿って堆積していくため、交点の上部は必ず単層になる。粒子濃度が低い条件では (Fig. 5.6c), 形成されている粒子細線の下端が緑で表された位置から大きく離れているため、運ばれてきた粒子は緑の範囲に留まらず、細線のまわりに堆積していく。そのため、Fig. 5.3 で示したように、横細線の幅は交点付近で広がっていたと考えられる。一方、粒子濃度が高い条件では (Fig. 5.6d), 粒子細線の成長が速く、

細線の下端は緑で表された位置に十分近いと予想できる。緑の空間に運ばれた粒子は、低粒子濃度の場合とは異なりその場に堆積するため、交点の途中から二層目の形成が始まる (Fig. 5.5c)。さらに粒子濃度が高い条件ではメニスカス先端部全体に二層膜形成に十分な数の粒子が運ばれてくるため、全体がつながった二層膜 (Fig. 5.5d) が、さらに高いときには同様の理由で交点上から三層膜 (Fig. 5.5e) が形成される。ただし、粒子が堆積する空間はメニスカスによって制限されており、さらにそのメニスカスの形状は縦の細線によって Fig. 5.6 のように変形されているため、波形の

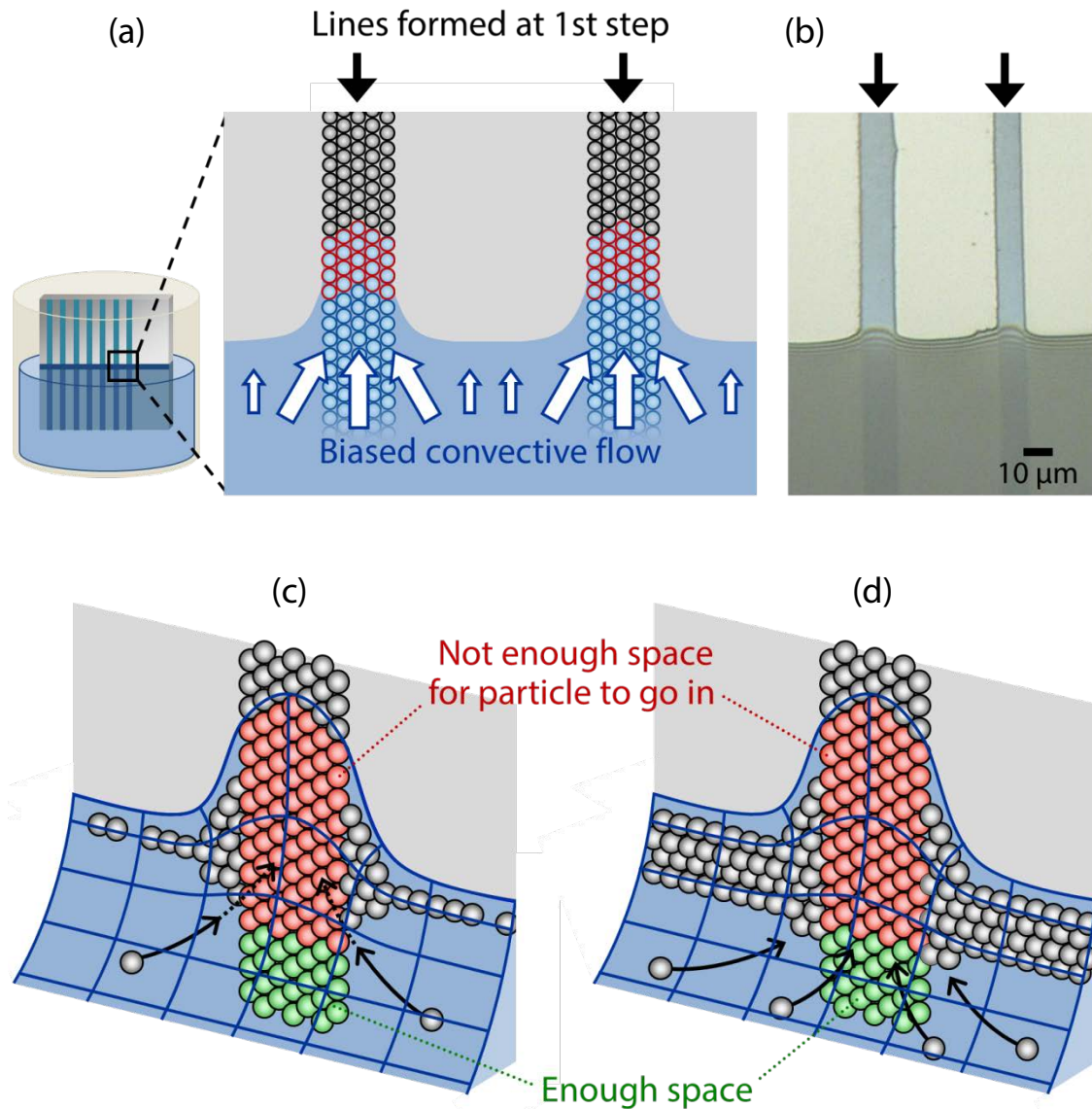


Figure 5.6. Process of particle assembly on substrate with vertical stripes. (a) 2D schematic and (b) optical micrograph of meniscus raised by vertical stripes. (c, d) 3D schematics of meniscus raised by vertical stripes, demonstrating particle deposition process under conditions of (c) low and (d) high particle concentration.

多層膜が形成される。以上のように、縦の粒子細線からの蒸発によって生まれる対流の偏りと、変形したメニスカスによる粒子が堆積できる空間の制限によって、交点の構造は特徴的な変化を示す。

3.4. 二段階移流集積法の汎用性

第2章および第4章で示したように、移流集積法はその原理ゆえに、多様な粒子に適用することが可能である。二段階移流集積法は、基板の物理的、化学的な加工や、粒子の特性を利用して格子状パターンを形成させるのではなく、通常の移流集積操作を二回繰り返すというシンプルなアプローチであるため、移流集積法の持つ高い汎用性は維持されていると期待できる。そこで、本手法を用いて粒径 120 nm のシリカ粒子以外の粒子を用いて格子構造の作製を試みた。その結果、粒径 45 nm, 270 nm のシリカ粒子を用いた場合にも同様の格子構造が形成されることが確認された (Fig. 5.7a,b)。さらに、シリカ粒子とは性質が大きく異なると考えられる銀粒子 (粒径 10–15 nm) でも格子構造が形成された (Fig. 5.7c)。これらの格子構造はどれも、粒径 120 nm のシリカ粒子から作製した格子構造と同様に、高い周期性を示しており、二段階移流集積法が粒子によらず一般に適用可能な手法であることが示された。

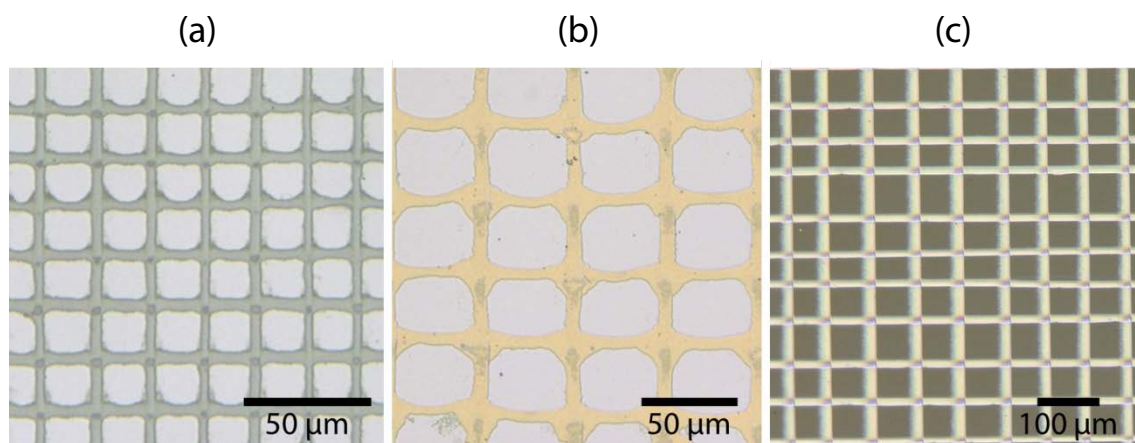


Figure 5.7. Optical micrographs of grid patterns fabricated using suspensions of (a) 45 nm silica particles at $\phi_1 = \phi_2 = 5.0 \times 10^{-6}$, (b) 270 nm silica particles at $\phi_1 = \phi_2 = 2.0 \times 10^{-5}$, and (c) 10–15 nm silver particles at $\phi_1 = \phi_2 = 5.0 \times 10^{-7}$.

本手法の高い汎用性を活かせば、第一ステップと第二ステップにおいて異なるコロイド分散液を用いることにより、縦と横の細線がそれぞれ異なる粒子によって構成されるハイブリッド型の格子構造の作製が可能である。第一ステップで粒径 45 nm のシリカ粒子を、第二ステップで粒径 120 nm のシリカ粒子を配列させた構造を Fig. 5.8a,b に示す。縦ストライプと横ストライプで細線間隔が異なるのは、第3章で示したように、粒子細線の厚さが大きいほど細線間隔が広がるためである。SEM 像から分かるように、本構造では二回目に集積させた粒径 120 nm のシリカ粒子が第一ステッ

で形成された 45 nm シリカ粒子の細線の上に重なっており, Fig. 5.3 の構造とは異なっている。これは縦の粒子細線の厚さが 45 nm と薄く, 粒子が入り込める空間がより接触線に近いためであると考えられる。さらに, 第一ステップで粒径 120 nm のシリカ粒子を, 第二ステップで粒径 10–15 nm の銀粒子を配列させた構造を Fig. 5.8c,d に示す。本構造においても, 交点で二層目の形成が見られるが, この場合は第二ステップで用いた粒子のサイズが小さく, 縦の細線の上に堆積しやすかったためと考えられる。以上の結果より, 第一ステップと第二ステップで異なる粒子を用いた場合にも, 粒径や濃度によって交点の構造が様々な, 規則性の高い格子構造が形成されることが明らかとなった。このようなハイブリッド型の格子構造は, 粒子の選定によって異方的な特性を持たせることが

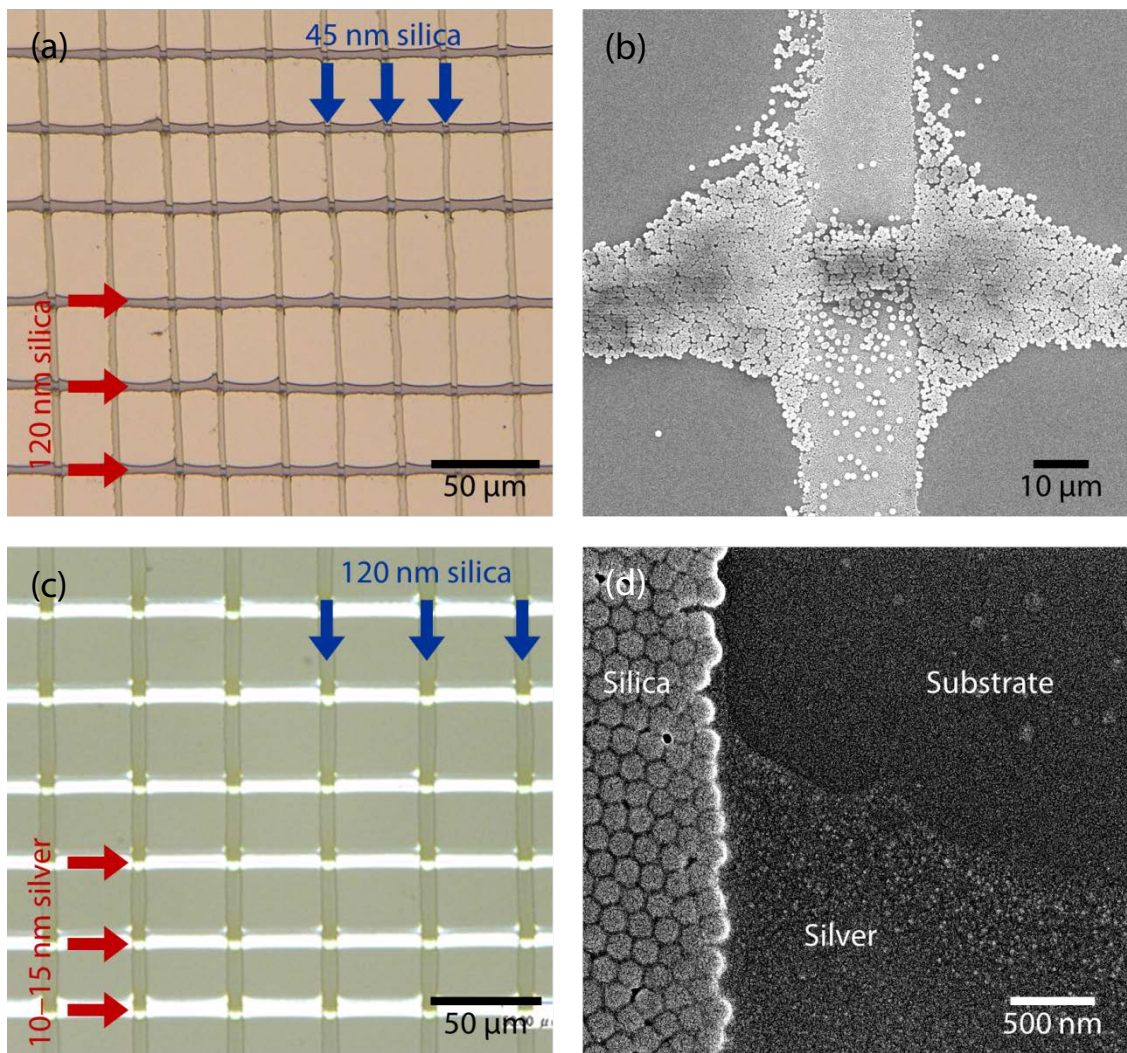


Figure 5.8. (a) Optical micrograph and (b) SEM image of silica hybrid grid pattern obtained in first step using 45 nm silica particles at $\phi_1 = 5.0 \times 10^{-6}$ and second step using 120 nm silica particles at $\phi_2 = 1.0 \times 10^{-5}$. (c) Optical micrograph and (d) SEM image of silica-silver hybrid grid pattern obtained in first step using 120 nm silica particles at $\phi_1 = 1.0 \times 10^{-5}$ and second step using 10–15 nm silver particles at $\phi_2 = 5.0 \times 10^{-7}$.

容易に可能であり、電子材料やセンサー基板などへの応用が期待できる。従来のテンプレートを用いたアプローチでは、本構造のように異なる粒子を一枚の基板上に規則的に配列させることは困難であり、複雑な多段プロセスを必要としたのに対して^[15]、二段階移流集積法はプロセスが非常に簡便であり、さらに粒子に対しての汎用性が高く、大きな優位性を持っているといえる。

3.5. 格子状ネットワーク構造の透明導電膜への応用

前項で示したように、本手法は粒子によらず適用可能であり、得られる格子状ネットワーク構造は様々な分野においての応用が期待できる。その一つが透明導電膜である。ディスプレイや太陽電池などの作製に必要不可欠な材料である透明導電膜の需要は近年ますます高まっており、高価な ITO 膜に代わる新規透明導電膜の開発を目指して、カーボンナノチューブ^[16,17]やグラフェン^[18,19]、金属ナノワイヤー^[20]、金属ナノ粒子^[3,5-7]など様々な物質から作製が行われている。本研究では、粒径 10–15 nm の銀粒子で作製した格子構造を用いて透明導電膜の作製を試みた。本構造では、粒子が堆積していない範囲が光透過性を有しており、また、銀粒子で構成された細線が、焼結されることによって導電性を持つと考えられる (Fig. 5.9a)。このとき、粒径が 10–15 nm と小さい粒子を用いることで、比較的低温でも粒子同士を焼結させることが可能となり、これまで透明導電膜のコーティングが難しかった高分子性の基板や膜の上への作製が期待できる。

$\phi_1 = \phi_2 = 5.0 \times 10^{-7}$, $T = 60^\circ\text{C}$ の条件で作製した銀粒子の格子構造を、 250°C で 15 分間焼成して作製した透明導電膜を Fig. 5.8b, c に示す。光透過率および導電率を測定した結果は、それぞれ 50–60 %, $1.4 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であり、市販されている一般的な ITO ガラス (透過率 > 80%, 導電率 $\sim 10^4 \text{ S/cm}$) に比べて性能は低いものの、確かに光透過性と導電性を併せ持つことが確認できた。これらの性能を更に向上させるためには、格子構造、つまりはストライプ構造に対して、Fig. 5.9d のような構造制御を行う必要がある。粒子細線の層数を増加させることにより導電性の向上が、また、細線の幅を縮小し、さらに間隔を増大させることによって透過性の向上が見込まれる。しかし、第 2 章や第 3 章で示したように、従来の方法のままでは、間隔が細線の厚さに依存し、さらに細線幅も自ずと決まるため、このような周期構造制御を行うことは困難である。そこで次章では新たな制御操作の導入について検討する。

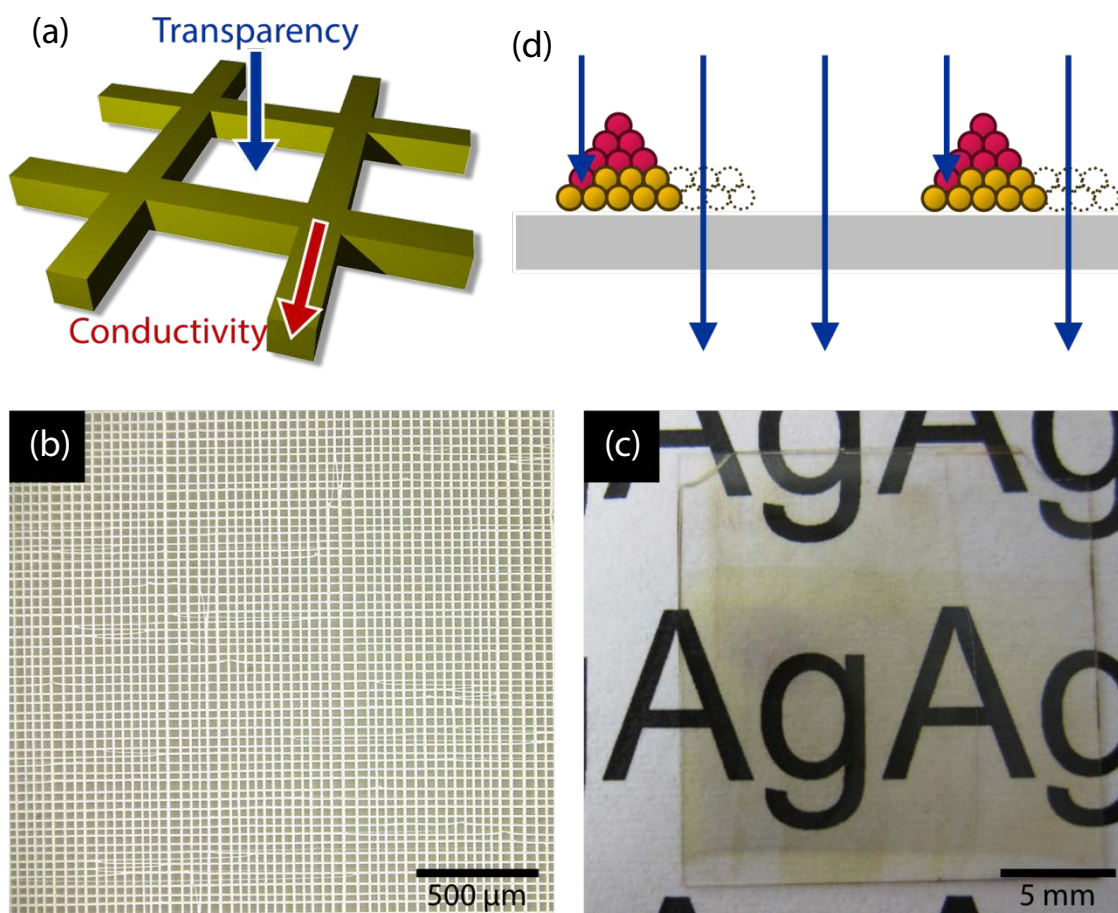


Figure 5.9. (a) Concept of the transparent conductive film fabricated from grid network pattern of metal nanoparticles. (b) Optical micrograph of the grid network pattern fabricated using suspension of 10–15 nm silver particles at $\phi_1 = \phi_2 = 5.0 \times 10^{-7}$. (c) Transparent conductive film fabricated from the grid network pattern (b). (d) Schematic illustration of tuning the periodicity of stripe pattern for improvement of transparency and conductivity.

4. 結言

本章では、二段階移流集積法(Two-step convective self-assembly)による格子状の粒子膜作製手法を開発し、その形成過程について検討を行った。本手法により、通常の移流集積操作によってストライプ構造を作製した後、基板の向きを 90° 回転させて、二度目のストライプ構造を作製するという非常にシンプルな操作によって、規則性の高い格子構造を作製することに成功した。このとき、第一ステップ後には基板の親水度が弱まっているため、第二ステップ直前に再びプラズマ洗浄を施し、その親水性を回復させることが格子構造形成の鍵であることを見出した。第二ステップにおける粒子濃度を变化させたときの格子構造の変化を観察した結果、通常のストライプ構造形

成の場合と同様に、第二ステップで形成される粒子細線の幅は粒子濃度とともに増加し、また、細線間隔は粒子細線の層数によってほぼ一定であることが分かった。縦横ストライプの交点の構造に注目したところ、粒子は交点付近に偏って集積しており、さらに縦横の細線は、SEM 観察においても明確な粒界が確認できないほど滑らかに接合していた。以上の結果を基にして、次のような第二ステップにおける粒子の集積機構を明らかにした。基板が縦の粒子細線を持つとき、粒子膜からの蒸発により縦細線に向かう溶媒の流れが発生し、粒子は交点に向かって優先的に運ばれる。その結果、交点において縦横の細線が滑らかに接続される。その一方で、縦細線によってメニスカス形状が変形し、粒子の堆積する空間が制限されるため、交点は単層構造をとり、粒子濃度の増加に従って特徴的な構造変化が見られた。

サイズや種類の異なる粒子を用いて同様の格子構造の作製を行い、本手法の高い汎用性を確認した。この利点を活かして、第一ステップ、第二ステップで異なる粒子を配列させることにより、格子の縦と横の細線がそれぞれ異なる粒子で構成されたハイブリッド型の格子構造が作製できることを示した。また、本手法の応用の一例として、銀粒子で作製した格子状ネットワーク構造を用いて透明導電膜の作製を試みた。その性能は、透明導電膜として市販されている ITO 膜には劣る結果であったが、周期構造の制御を行うことで更なる性能の向上が見込まれる。二段階移流集積法は、シンプルかつ低コストな粒子のネットワーク状配列手法であるだけでなく、形成過程のシンプルさゆえに粒子や基板に対して高い汎用性を有している点が重要であり、本章で試みた透明導電膜以外にも多様な分野での応用展開が期待できる。

5. 引用文献

- (1) Zhou, X.; Hu, J.; Li, J.; Shi, J.; Chen, Y. Patterning of Two-Level Topographic Cues for Observation of Competitive Guidance of Cell Alignment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3888-3892.
- (2) Zhu, M.; Baffou, G.; Meyerbroeker, N.; Polleux, J. Micropatterning Thermoplasmonic Gold Nanoarrays to Manipulate Cell Adhesion. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7227-7233.
- (3) Tang, X.; O'Shea, S. J.; Vakarelski, I. U. Photoresist Templates for Wafer-Scale Defect-Free Evaporative Lithography. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5150-5153.
- (4) Vakarelski, I.; Chan, D.; Nonoguchi, T.; Shinto, H.; Higashitani, K. Assembly of Gold Nanoparticles into Microwire Networks Induced by Drying Liquid Bridges. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 058303.
- (5) Higashitani, K.; McNamee, C. E.; Nakayama, M. Formation of Large-Scale Flexible Transparent Conductive Films Using Evaporative Migration Characteristics of Au Nanoparticles. *Langmuir* **2011**, *27*, 2080-2083.
- (6) Layani, M.; Gruchko, M.; Milo, O.; Balberg, I.; Azulay, D.; Magdassi, S. Transparent Conductive

- Coatings by Printing Coffee Ring Arrays Obtained at Room Temperature. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3537-3542.
- (7) Layani, M.; Grouchko, M.; Shemesh, S.; Magdassi, S. Conductive Patterns on Plastic Substrates by Sequential Inkjet Printing of Silver Nanoparticles and Electrolyte Sintering Solutions. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14349-14352.
- (8) Kang, M.-G.; Kim, M.-S.; Kim, J.; Guo, L. J. Organic Solar Cells Using Nanoimprinted Transparent Metal Electrodes. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4408-4413.
- (9) Sun, Y. J.; Walker, G. C. Two-Dimensional Self-Assembly of Latex Particles in Wetting Films on Patterned Polymer Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2217-2223.
- (10) Celio, H.; Barton, E.; Stevenson, K. J. Patterned Assembly of Colloidal Particles by Confined Dewetting Lithography. *Langmuir* **2006**, *22*, 11426-11435.
- (11) Lee, S. W.; Park, S. C.; Lim, Y.; Lee, B.; Lee, S. D. Polymorphic Meniscus Convergence for Construction of Quasi-Periodic Assemblies and Networks of Colloidal Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4172-4175.
- (12) Harris, D. J.; Lewis, J. A. Marangoni Effects on Evaporative Lithographic Patterning of Colloidal Films. *Langmuir* **2008**, *24*, 3681-3685.
- (13) Kim, H. S.; Lee, C. H.; Sudeep, P. K.; Emrick, T.; Crosby, A. J. Nanoparticle Stripes, Grids, and Ribbons Produced by Flow Coating. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4600-4604.
- (14) Dushkin, C. D.; Nagayama, K.; Miwa, T.; Kralchevsky, P. A. Colored Multilayers from Transparent Submicrometer Spheres. *Langmuir* **1993**, *9*, 3695-3701.
- (15) Zheng, H. P.; Lee, I.; Rubner, M. F.; Hammond, P. T. Two Component Particle Arrays on Patterned Polyelectrolyte Multilayer Templates. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 569-572.
- (16) Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science* **2004**, *305*, 1273-1276.
- (17) Mirri, F.; Ma, A. W. K.; Hsu, T. T.; Behabtu, N.; Eichmann, S. L.; Young, C. C.; Tsentalovich, D. E.; Pasquali, M. High-Performance Carbon Nanotube Transparent Conductive Films by Scalable Dip Coating. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9737-9744.
- (18) Ko, Y. U.; Cho, S.-r.; Choi, K. S.; Park, Y.; Kim, S. T.; Kim, N. H.; Kim, S. Y.; Chang, S. T. Microlitre Scale Solution Processing for Controlled, Rapid Fabrication of Chemically Derived Graphene Thin Films. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3606-3613.
- (19) Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 270-274.
- (20) Lee, J.-Y.; Connor, S. T.; Cui, Y.; Peumans, P. Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 689-692.

第 6 章

液レベル操作式移流集積法を用いた ストライプ状粒子配列構造の周期制御

1. 緒言

移流集積法によるストライプ構造の形成が、自己集積プロセスのみでコロイド粒子をマイクロオーダーの周期構造に配列できる非常に有力な粒子配列手法の一つであることは第 2 章および第 3 章で示した通りである。さらに、第 5 章において、その操作を二度繰り返すという簡便なアプローチによって格子状の粒子配列膜が作製できることを見出した(二段階移流集積法)。これらの構造は、光学、電子材料、生物など幅広い分野での応用が期待される。このとき、配列手法に求められるのは周期パターンの制御性と実用化のためのスケーラビリティである。従来のテンプレートに沿って粒子を配列させていく手法は、パターンの変更ごとにテンプレート(鋳型)の作製を必要とするだけでなく、一般にスケールアップが困難であると言われている。一方、移流集積法については、こちらも現状のままでは多様な応用展開へとつなげるのは非常に困難である。第 2 章で示したようにストライプ構造の細線間隔は細線の厚さによっておおよそ決まり、さらに細線の幅も原理的には粒子濃度によって決まる。このようにある一つの周期構造が自発的に形成される現象は時に有力なプロセスになり得るものの、応用展開という観点からするとやはり周期パターン(細線幅、間隔)をより自在に制御できることが望ましい。また、これまでは液面の下降を溶媒の蒸発のみに頼っていたため、プロセスの進行速度はおおよそ $0.3 \mu\text{m/s}$ とゆっくりとしたものであった。

このような問題を解決するため、本章では、通常垂直型移流集積法に液面の高さを制御する操作を組み込んだ「液レベル操作式移流集積(Convective Self-Assembly with Liquid-Level Manipulation, CSA-LLM)法」を開発する。これまでも同様のアプローチは以下の 4 グループによって報告されている。Diao らは、初めて垂直型の移流集積法に溶液の周期的な吸引操作を組み合わせて金属ナノワイヤーのストライプ状配列を行った^[1]。Huang らも、垂直型移流集積法を用いたが、液面高さを操作する代わりに基板を周期的に引き上げることで粒子細線を作製した^[2]。一方、水平型の移流集積法においても周期構造を制御する試みがなされている。Kim らはブレードによりメニスカスを周期的に移動させることで非常に規則性の高いストライプおよび格子構造を作製した^[3]。また、Farcau らはメニスカスを引く代わりに基板を動かし、同様のストライプ構造の作製に成功している^[4,5]。これらの研究グループはストライプ構造の周期性を変化させることには成功して

いるものの、操作因子と形成される構造との関係の理解が不十分であり、周期構造を自在に設計して、制御できる状態には至っていない。

本章では、液レベル操作式移流集積法を用いてストライプ構造の周期性の自在な制御の実現を目的とする。液面高さの制御にはシリンジポンプを用いて溶液を容器から吸引することによって行う。このような液面操作の代わりに基板を引き上げることによって同様の効果が得られるが、ポンプによる吸引のほうが低コストに実現でき、また、モーターと基板が直接的につながる基板の引き上げ式に比べて機械的振動の影響が少ないと判断した。種々の操作因子が粒子細線の幅と間隔にどのように影響するかを系統的に調べ、得られる周期構造を予測するためのモデルを構築する。さらに、本法を第 5 章で提案した二段階移流集積法と組み合わせ、格子状ネットワーク構造の大面积形成を試みる。

2. 実験方法

2.1. 実験に用いたコロイド溶液と基板

本実験では、粒径 120 nm のシリカ粒子(スフェリカスラー120, 触媒化成工業(株))と粒径 10–15 nm の銀粒子(ファインスフィア SVW001, 日本ペイント(株))を用いた。粒径は公称値である。どちらも水分散液の状態で調達し、超純水(Direct Q3 UV Water Purification System, Millipore Corp.)を用いて、所望の粒子濃度 ϕ [m^3 -粒子/ m^3 -溶液]に調整して用いた。

粒子を配列させる基板には、 $18 \times 18 \text{ mm}^2$ のカバーガラス(松浪硝子工業(株))を用いた。基板は予備洗浄としてアセトン(特級, キシダ化学(株)), エタノール(特級, キシダ化学(株)), 純水の順にそれぞれ 5 分間の超音波洗浄を行い、そのまま純水中で保存した。実験直前に圧縮空気乾燥させた後、プラズマ洗浄を 3 分間施し表面を親水化した。

2.2. 液レベル操作式移流集積 (CSA-LLM) 法

本手法の概略図を Fig. 6.1 に示す。濃度を調整したコロイド分散液 18 mL を 20 mL ビーカーに入れ、温度を一定に保ったインキュベーター (Incubator IS400, ヤマト科学(株))内に静置し、そこへプラズマ洗浄を施したガラス基板を垂直に浸して固定した。蒸発が起これば、液面が下降していく一方、分散している粒子が溶媒の対流によってメニスカス先端に運ばれ、基板上に堆積していく。実験は、特に述べない限りは温度 $T = 60^\circ\text{C}$ で実施した。インキュベーター内の湿度制御は行っていないが、実験を通して 10% 以下に保たれていることを確認した。溶媒の蒸発速度 v_e を、実験の前後における溶液の質量を測定し、その減少速度から求めたところ、 $v_e = 0.28 \pm 0.01 \text{ }\mu\text{m/s}$ (60°C)であった。

液レベルの制御は、プログラム制御が可能なシリンジポンプ (Nexus 3000, Chemyx Inc, TX) に 5

mL シリンジ(TERUMO(株))を装着し、ある時間間隔で溶液をビーカーから吸引(あるいは注入)することによって行った。このときの主な操作因子は、吸引量 V_p と吸引間隔 τ_p である。ビーカー内の溶液の断面積((ビーカー内の断面積)-(基板とチューブの断面積))を A とすると、吸引量 V_p は、 $\lambda_p [\mu\text{m}] = V_p/A$ によって液面降下距離 λ_p に変換できる。また、吸引間隔はそのまま粒子膜の形成時間を表す。以降では、液面降下距離 λ_p と粒子膜形成時間 τ_p によって実験条件を記述する。本研究では、液面の降下速度は $90 \mu\text{m/s}$ で一定とした。なお、降下速度 $10\text{--}200 \mu\text{m/s}$ の範囲において、得られる構造に特には変化が見られないことを確認した。

形成された構造は、デジタルマイクロスコープ(VHX VK-600, (株)キーエンス)と走査型電子顕微鏡(SEM) (JSM-6700F, JEOL(株))を用いて観察した。

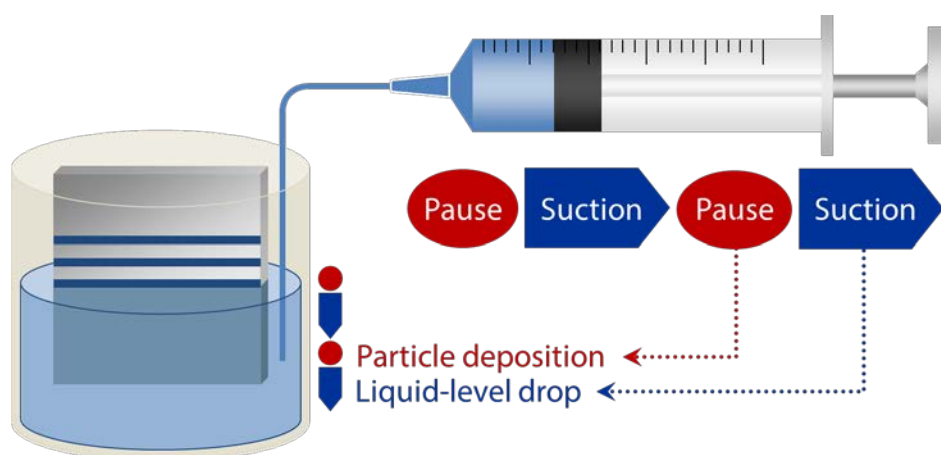


Figure 6.1. Schematic illustration of the convective self-assembly with liquid-level manipulation (CSA-LLM) technique.

3. 実験結果および考察

3.1. 液レベル操作式移流集積法によるストライプ構造の作製

液レベル操作式移流集積(Convective Self-Assembly with Liquid-Level Manipulation, CSA-LLM)法における液面高さの時間変化を Fig. 6.2a に模式的に示す。ポンプが停止している間、液面が蒸発のみによってゆっくりと下降していくと同時に、メニスカス先端へ向かう溶媒の対流によって運ばれた粒子が基板上に堆積していく(期間 I, Fig. 6.2a)。ある時間が経過した後(粒子細線形成時間 τ_p [s])、ポンプで溶液を吸引し、液面を瞬間的に降下(液面降下距離 λ_p [μm])させることにより、粒子細線の成長を強制的に止めた。このとき、液面降下速度は接触線が固定されない程度に十分速いため、この間には粒子は堆積せず、細線間のスペースが形成される(期間 II)。吸引を停止すると、液面の降下は止まり、再び次の粒子細線の形成が始まった(期間 III)。

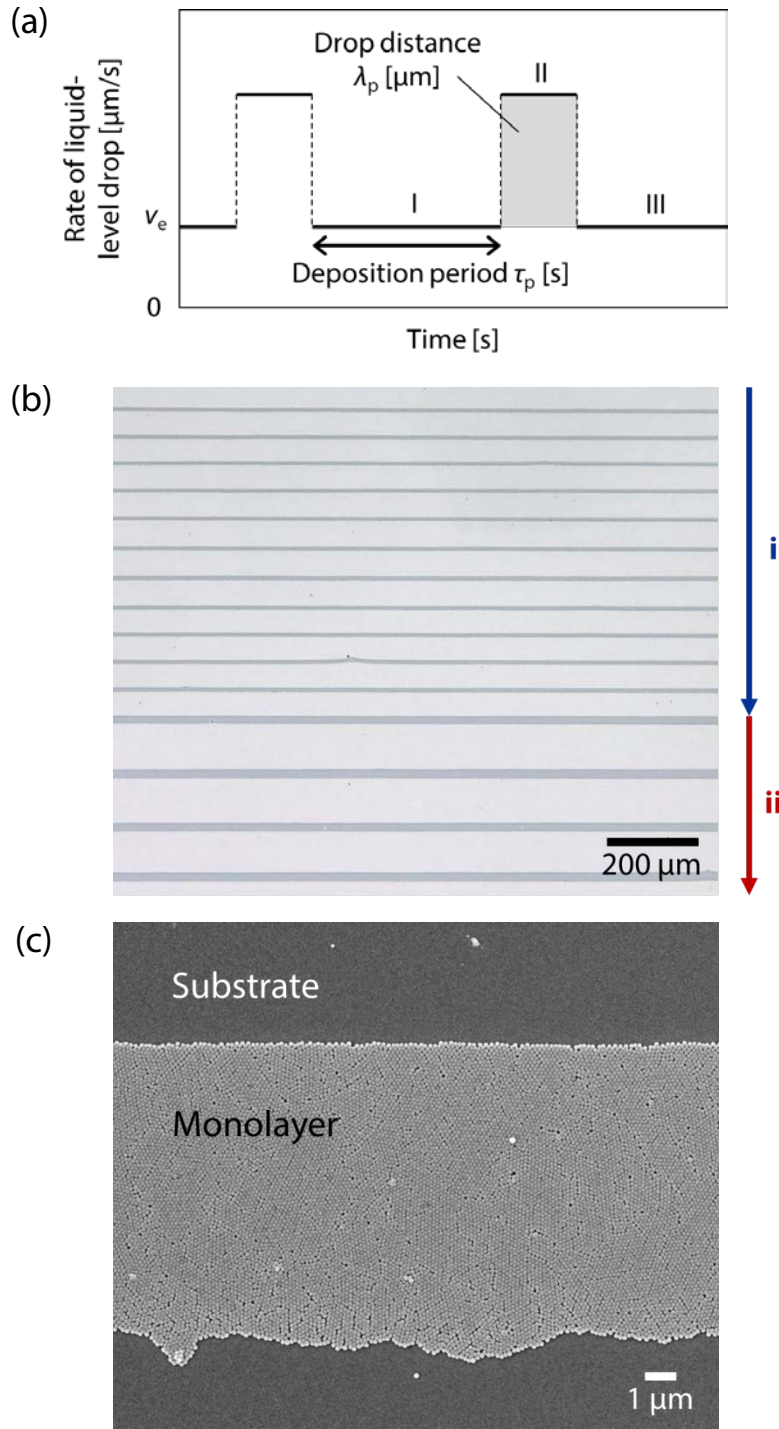


Figure 6.2. (a) Conceptual graph of the liquid-level variation against time in the CSA-LLM technique. (b) Optical micrograph of a typical stripe pattern obtained from a 120 nm silica suspension of $\phi = 3.0 \times 10^{-5}$ by CSA-LLM. The sets of particulate lines and subsequent spaces labeled as i and ii were fabricated with different combinations of the two operating parameters, $(\tau_p, \lambda_p) = (60 \text{ s}, 40 \mu\text{m})$ and $(120 \text{ s}, 70 \mu\text{m})$. (c) SEM image of a particulate line in area i.

このようにして作製したストライプ構造の一例として、粒径 120 nm のシリカ粒子 ($\phi = 3.0 \times 10^{-5}$) を用いて、初めは (i) $\tau_p = 60$ s, $\lambda_p = 40$ μm で作製を行い、途中から (ii) $\tau_p = 120$ s, $\lambda_p = 70$ μm に変化させて作製した構造を Fig. 6.2b に示す。これより、形成時間 τ_p を長くすることで細線幅が増大し、また降下距離 λ_p を大きくすることで細線間隔が増大していることが分かる。さらに、細線を SEM により観察したところ、液レベル操作なしで形成されたストライプ構造と同様に、最密充填構造の単層粒子膜であった (Fig. 6.2c)。この結果から、CSA-LLM 法によって、細線構造はそのままにストライプ構造の周期性を制御することが可能であるといえる。

さらに、粒子濃度 ϕ (Fig. 6.3a, 二層) および形成時間 τ_p (Fig. 6.3b, 三層; Fig. 6.3c, 四層) の増加に従って、粒子細線の層数が増加することが分かった。これは、粒子濃度が高いほど、また形成時間が長いほど、一本の細線を形成するためにメニスカス先端部に運び込まれた粒子の数が多いためであると考えられる。通常の (液レベル操作をしていない) 移流集積法で多層のストライプ構造を作製する場合は、第2章で示したように、構造変化の傾向をある程度予測することは可能であるものの、層数の制御は依然として難しく、また、層数が増加するほど構造に乱れが生じやすい。それに対して、ここで得られた結果は、CSA-LLM 法が、単層のストライプ構造だけでなく、多層のストライプ構造も高い規則性を維持したまま作製することができ、さらにその層数制御も可能であることを示している。

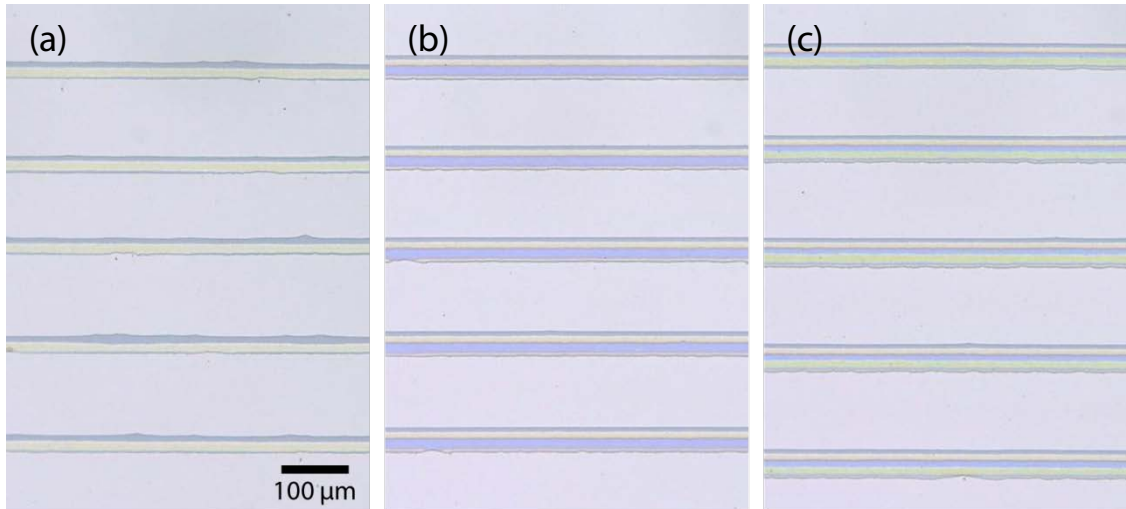


Figure 6.3. Optical micrographs of multilayer stripe patterns fabricated at 50 °C by CSA-LLM. In these optical micrographs, the color of the particulate lines comes from light interference and varies depending on the number of particle layers. (a) Bilayer, $\phi = 5.0 \times 10^{-5}$, $(\tau_p, \lambda_p) = (60 \text{ s}, 70 \mu\text{m})$. (b) Trilayer, $\phi = 1.0 \times 10^{-4}$, $(\tau_p, \lambda_p) = (120 \text{ s}, 70 \mu\text{m})$. (c) Four-layer, $\phi = 1.0 \times 10^{-4}$, $(\tau_p, \lambda_p) = (180 \text{ s}, 70 \mu\text{m})$.

CSA-LLM 法を用いることにより、通常の移流集積法よりも更に幅の細い粒子細線の作製が可能であると考えた。通常の移流集積法では、細線の幅は主に粒子濃度によって制御を行うため、幅の細い細線を作製するには濃度が十分低い条件で粒子を集積させる必要がある。しかし、濃度が低すぎると、接触線を固定するのに十分な数の粒子がメニスカス先端に存在しなくなる結果、波打った形状や不連続な粒子細線が形成される (Fig. 6.4a)。そのため、直線を維持した状態で形成される粒子細線の最小の幅は、粒子の大きさにもよるが、粒径 120 nm のシリカ粒子を使用した場合およそ 4 μm であった (Fig. 6.4b, $\phi = 5.0 \times 10^{-6}$)。それに対して、CSA-LLM 法では、粒子濃度の他に、形成時間によっても細線幅を制御できるため、粒子濃度が比較的高いコロイド分散液を用いることによって接触線をしっかりと固定した状態で粒子細線を形成させ、そのままでは細線幅が

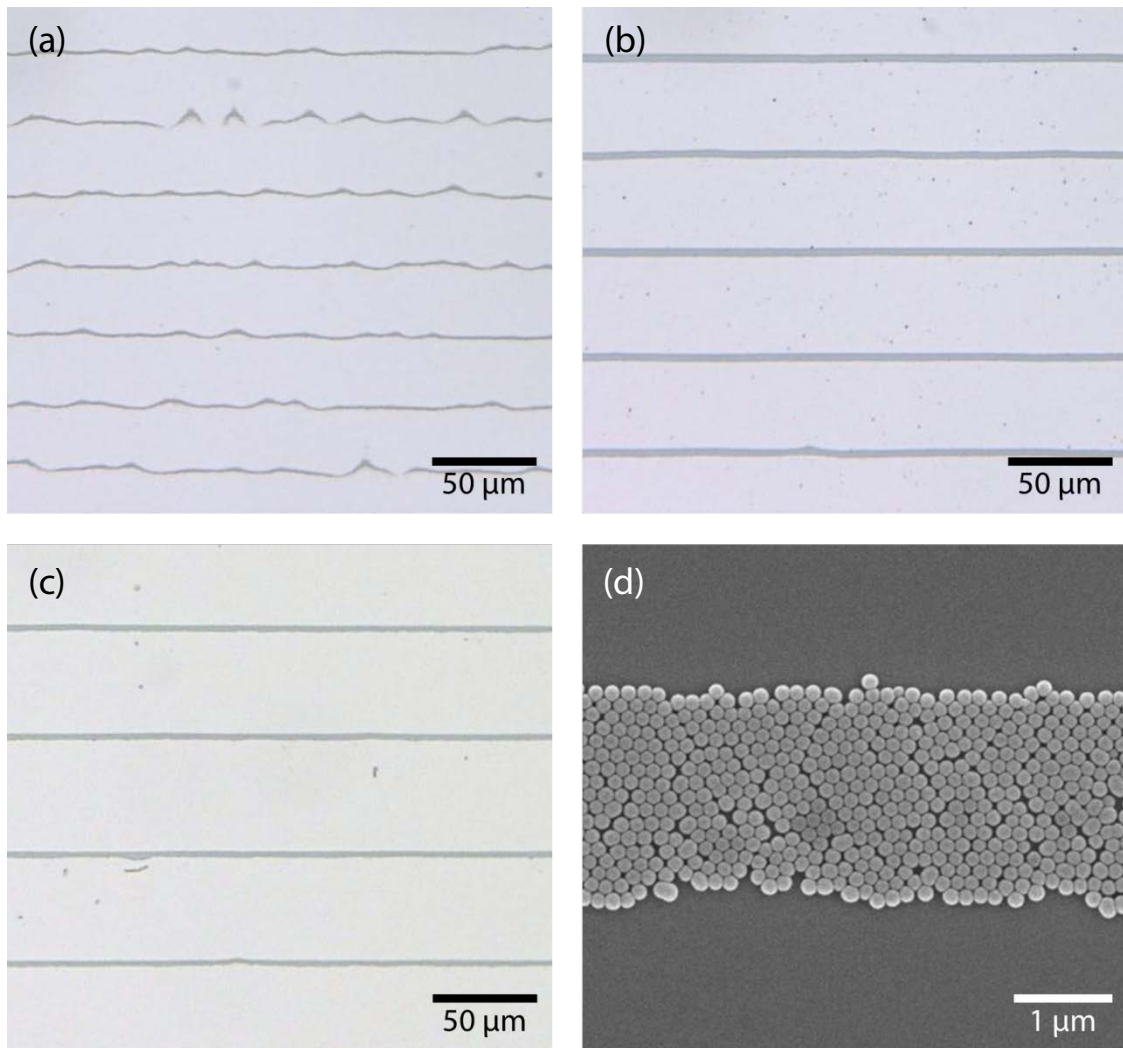


Figure 6.4. Optical micrographs of stripe patterns obtained from 120 nm silica suspensions of (a) $\phi = 3.0 \times 10^{-6}$ and (b) $\phi = 5.0 \times 10^{-6}$ by normal CSA (without LLM). (c) Optical micrograph and (d) SEM image of a stripe pattern fabricated from a 120 nm silica suspension of $\phi = 2.0 \times 10^{-5}$ by CSA-LLM with $\tau_p = 15$ s and $\lambda_p = 50$ μm .

広くなってしまうのを、ごく短い形成時間 τ_p で強制的に成長を止めることで作製した。一例として、 $\phi = 2.0 \times 10^{-5}$, $\tau_p = 15$ s の条件で作製したストライプ構造を Fig. 6.4c,d に示す。この粒子細線は直線形状をしており、その幅は $\sim 2 \mu\text{m}$ であった。さらに、本構造を SEM により観察したところ、粒子の最密充填構造は維持されていることが確認できた。このような数 μm オーダーの粒子配列は、一般にテンプレートを利用したアプローチでも困難であり、本手法の有する大きな優位性の一つといえる。

以上の結果より、CSA-LLM 法は、操作因子である粒子膜形成時間 τ_p および液面降下距離 λ_p の組み合わせにより、ストライプ構造の周期性を広い範囲で自在に変化させられることが示された。以降では、「周期構造を制御する」という観点から、操作因子と形成される構造との関係を明らかにし、実際のプロセスを想定した制御方法の確立を目指す。

3.2. 細線幅の制御

粒子濃度 $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$, 2.0×10^{-5} , 5.0×10^{-5} の粒径 120 nm シリカ粒子分散液を用いて、液面降下距離 $\lambda_p = 50 \mu\text{m}$ で一定のもと、形成時間 τ_p を変化させてストライプ構造の作製を行った。形成時間 τ_p に対する粒子細線の幅の変化を Fig. 6.5a に示す。各点の横に付した数字はその条件における粒子細線の層数を示している。ただし、 $\phi = 5.0 \times 10^{-5}$, $\tau_p = 30$ s の条件で形成された粒子細線は、Fig. 6.5b に示したように、一部に二層目の形成が見られたため 1,2 と書いた。図より、粒子細線の幅は形成時間 τ_p に対してほぼ線形に増加しており、細線の成長速度を意味する傾きは粒子濃度が高いほど大きいことが分かる。これは、形成時間が長いほど、また粒子濃度が高いほど、一本の粒子細線が形成される間に運び込まれる粒子の数が増加するためである。一方、 $\phi = 5.0 \times 10^{-5}$ において層数の増加にとともに成長速度(傾き)が減少したのは、運び込まれる粒子の数はおよそ線形に増加しているものの、二層の粒子細線が成長するのに必要な粒子の数が単層の成長に比べて倍増するためと考えられる。粒子膜の成長は時間によって制限されており、例えば、 $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$ の条件における形成時間は最長でおよそ 150 s であった。形成時間をこれより長く設定すると、粒子細線の形成中に、第 2 章や第 3 章で示したメニスカスの自発的な切断が起こり、そこからさらに吸引によって液面を降下させる結果、二段の周期構造を持つストライプ構造が形成された (Fig. 6.5c)。形成時間の限界の長さは粒子濃度が高いほど長くなっており、通常の移流集積法における細線の形成時間に一致していると考えられる。

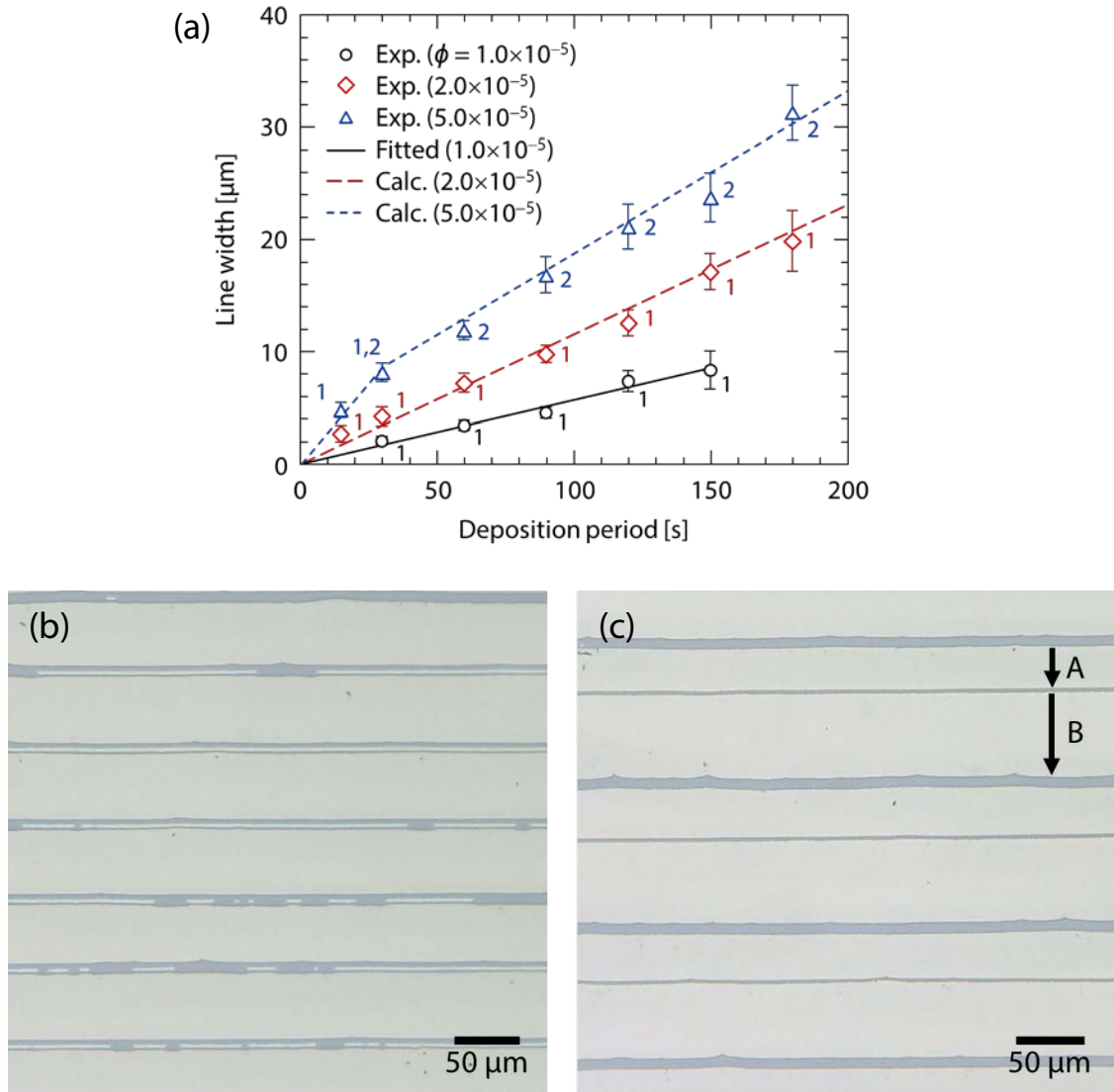


Figure 6.5. (a) Relation between the deposition period τ_p and the line width w of stripe patterns fabricated from 120 nm silica suspensions of different particle concentrations, $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$, 2.0×10^{-5} , and 5.0×10^{-5} , at $\lambda_p = 50 \mu\text{m}$. The solid line is a fitted line, whereas the dotted ones are the results calculated using Eq. 6.2. (b) Optical micrograph of a stripe pattern obtained from a silica suspension of $\phi = 5.0 \times 10^{-5}$ by CSA-LLM with $\tau_p = 30$ s. The particulate lines of this stripe pattern are partially composed of bilayers. (c) Optical micrograph of a biperiodic stripe pattern obtained from a silica suspension of $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$ by CSA-LLM with $\tau_p = 180$ s.

粒子細線の成長速度が溶液の粒子濃度に対して線形に増加し、また層数に対して反比例するという傾向は、通常の移流集積過程における均一な粒子膜の形成と同様である。そこで、第2章でも用いた Dimitrov と Nagayama, Prevo と Velez によって提案された粒子膜の形成モデルを、本手法における粒子細線の形成に対しても適用できると考えた。 n 層の粒子細線の成長速度 $v_{c,n}$ は、

$$v_{c,n} = \frac{K\phi}{0.605nd(1-\phi)} \quad (2.9)$$

と表される。ここで、 K はメニスカス先端からの蒸発に関するパラメーター、 n は粒子細線の層数、 d は粒径である。これを用いて、粒子細線の幅 W は、

$$W = \sum_{i=1}^k v_{c,i} \tau_{p,i} = \sum_{i=1}^k \frac{K\phi}{0.605id(1-\phi)} \tau_{p,i} \quad (6.1)$$

と表すことができる。ここで、 $\tau_{p,i}$ は $\tau_p = \sum_{i=1}^k \tau_{p,i}$ の関係を満たす i 層粒子細線の形成時間である。これにより、 K が分かれば細線の幅 W の予測が可能となるが、現状としては K の値を理論的に推定することは困難である。そこで、ある 1 つの濃度における実験結果より算出した値を用いて他の濃度における W の計算を行った。本研究で用いた実験条件では、 $K(=\beta_j L)$ は主に温度と湿度に依存するため、異なる粒子濃度に対しても同じ値を適用可能であると考えられる。 $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$ の結果に対する原点を通った近似直線の傾きより、 $K = 4.2 \times 10^2 \mu\text{m}^2/\text{s}$ と求めた。この値を用いて $\phi = 2.0 \times 10^{-5}$, 5.0×10^{-5} における粒子細線の幅を計算した結果を Fig. 6.5a に点線で示した。ここで、 $\phi = 5.0 \times 10^{-5}$ については、Fig. 6.5b に従って、 $\tau_p \geq 30$ s で二層の粒子細線が形成されるとして計算を行った ($\tau_{p,2} = \tau_p - 30$ s)。計算結果は実験値と良好な一致を示しており、均一な粒子膜についての形成モデルを本プロセスにも適用することによって粒子細線の幅の予測が可能であると言える。

3.3. 細線間隔の制御

粒子濃度 $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$ の粒径 120 nm シリカ粒子分散液を用いて、形成時間 $\tau_p = 60, 120$ s に対して、液面降下距離 λ_p を変化させてストライプ構造の作製を行った。液面降下距離に対する粒子細線の間隔の変化を Fig. 6.6a に示す。CSA-LLM 法の原理より、細線間隔は液面降下距離に一致するように思われるが (図中の実直線)、実際には細線間隔は液面降下距離よりも一定の値だけ増加しており、さらに、その増加量は形成時間が長いほど大きいことが分かった。この結果は、細線間隔が液面降下距離の他に形成時間に対しても依存することを示唆している。

粒子濃度 $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$, 2.0×10^{-5} , 5.0×10^{-5} の粒径 120 nm シリカ粒子分散液を用いて、液面降下距離 $\lambda_p = 50 \mu\text{m}$ で一定の下、形成時間 τ_p を変化させてストライプ構造の作製を行ったときの、細線間隔と形成時間との関係を Fig. 6.6b に示す。グラフより、細線間隔は形成時間に対して線形に増加し、その傾きは粒子濃度が低いほど大きいことが分かる。また、 $\phi = 5.0 \times 10^{-5}$ については、層数の増加に伴う傾きの増加が見られた。

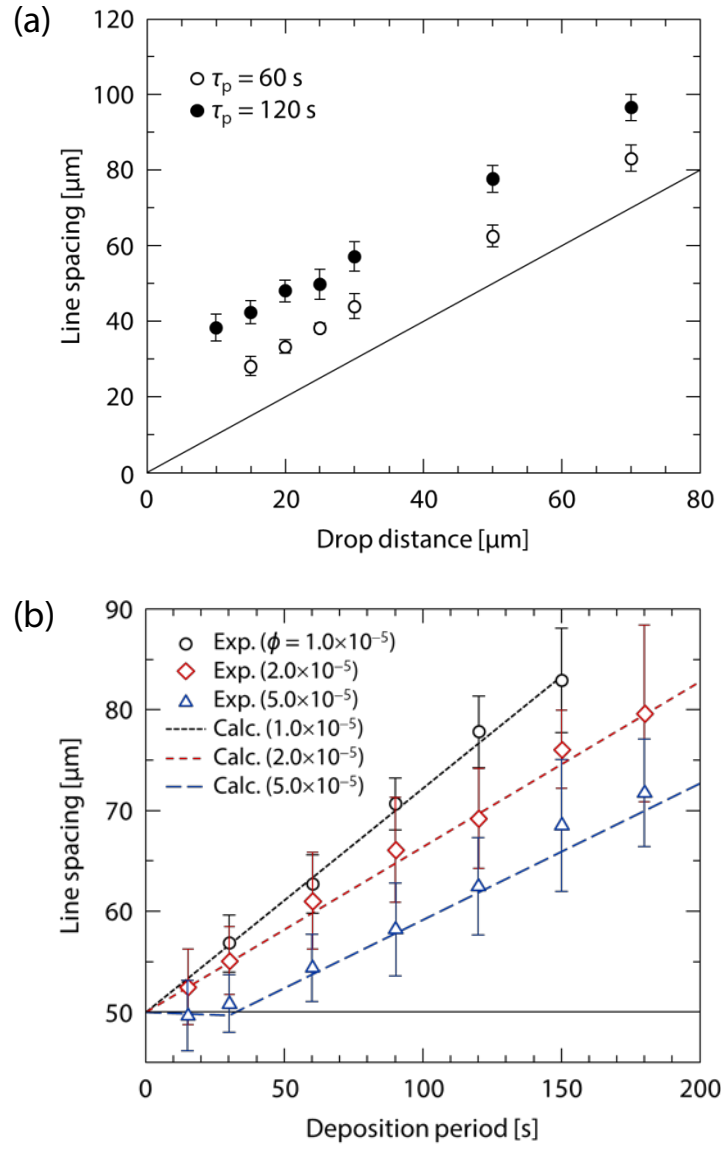


Figure 6.6. (a) Relation between the drop distance λ_p and the line spacing s of stripe patterns fabricated from a 120 nm silica suspension of $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$ for different deposition periods $\tau_p = 60$ and 120 s. The solid line represents $s = \lambda_p$. (b) Relation between the deposition period τ_p and the line spacing s of stripe patterns fabricated from 120 nm silica suspensions of different particle concentrations, $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$, 2.0×10^{-5} , and 5.0×10^{-5} , $\lambda_p = 50 \mu\text{m}$. The solid line shows $s = \lambda_p = 50 \mu\text{m}$, and the dotted lines show the results calculated using Eq. 6.2.

このような変化は、形成時間に対する細線幅の変化とちょうど逆の傾向であることから、蒸発による液面降下速度 v_e と粒子細線の成長速度 v_c との差に因るものと考えられる (Fig. 6.7)。簡単のため、ここでは $v_{c,i}$ の代わりに v_c を用いて記述する。形成時間 τ_p の間、粒子細線が速度 v_c で成長するのに対して、液面は溶媒の蒸発によって速度 v_e で下降する。本実験のように粒子濃度が低い条件では、細線の成長速度 v_c は液面降下速度 v_e よりも小さくなるため (Fig. 6.7a), τ_p 後にメニスカスは $(v_e - v_c) \tau_p$ だけ引き伸ばされている (Fig. 6.7b)。この状態から吸引によって液面を λ_p 下げるため、細線間隔は液面降下距離 λ_p よりも $(v_e - v_c) \tau_p$ だけ大きくなる (Fig. 6.7c)。粒子細線の成長速度 v_c は, Eq. 6.1 で表されているように粒子濃度 ϕ と層数 n の関数であるから、細線間隔も Fig. 6.6b のように粒子濃度 ϕ および層数 n に対して依存性を示す。定量的には、細線間隔 S は

$$\begin{aligned}
 S &= \sum_{i=1}^n (v_e - v_{c,i}) \tau_{p,i} + \lambda_p \\
 &= v_e \tau_p - \sum_{i=1}^n \frac{K\phi}{0.605id(1-\phi)} \tau_{p,i} + \lambda_p
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

によって表される。前項で求めた $K = 4.2 \times 10^2 \mu\text{m}^2/\text{s}$ を用いて、この式より求めた細線間隔を Fig. 6.6b に点線で示したところ、計算結果は実験結果と良好に一致していることから、本モデルの妥当性が確認できた。

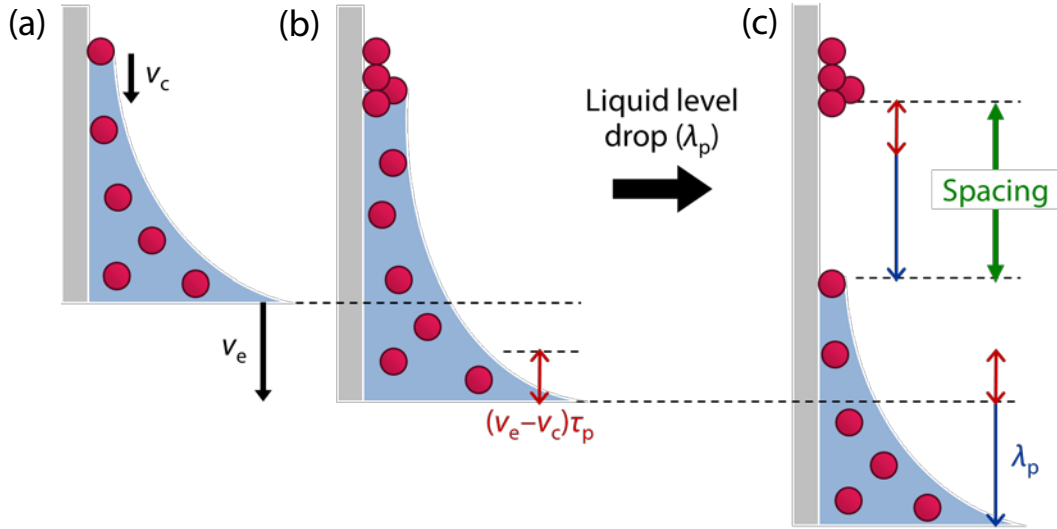


Figure 6.7. Schematic illustrations of the particle deposition process in CSA-LLM. (a) A particulate line steadily grows at a rate v_c , whereas the solvent evaporation lowers the liquid level at a rate v_e . Under the fairly low concentration conditions used in the present work, v_c can be slower than v_e . After a deposition period τ_p , (b) the meniscus is accordingly stretched by $(v_e - v_c) \tau_p$, and consequently, (c) the spacing is wider by $(v_e - v_c) \tau_p$ than the liquid-level drop

細線間隔は溶液の吸引量を増やすことで容易に拡大が可能であるのに対し、間隔の縮小には下限が存在することが分かった。粒径 120 nm のシリカ粒子で得られる最小の細線間隔はおよそ 30 μm であり、これは液レベル操作を行っていない通常の移流集積法で形成される間隔とほぼ同じである。間隔をさらに狭くしようと、Eq. 6.2 に従って液面降下距離を小さくしてみたが、得られたストライプ構造では、細線の幅は予測値よりも広く、その間隔はおよそ 30 μm であった。これは、メニスカスの切断が起こらず、そのまま細線の形成が続いた末に第 3 章のように自発的な切断が起きたためと考えられる。すなわち、メニスカスが伸ばされることで液膜が薄くなって切断が起こるため、液面を強制的に降下させる本手法においても、自発的にストライプ構造が形成される際の粒子細線間隔が下限値になってしまう。この問題を解決するため、溶液の吸引後、直ちにその溶液を注入することにより液面を再び上昇させるという操作を加えた (Fig. 6.8a)。先ほどの操作と同様に、粒子

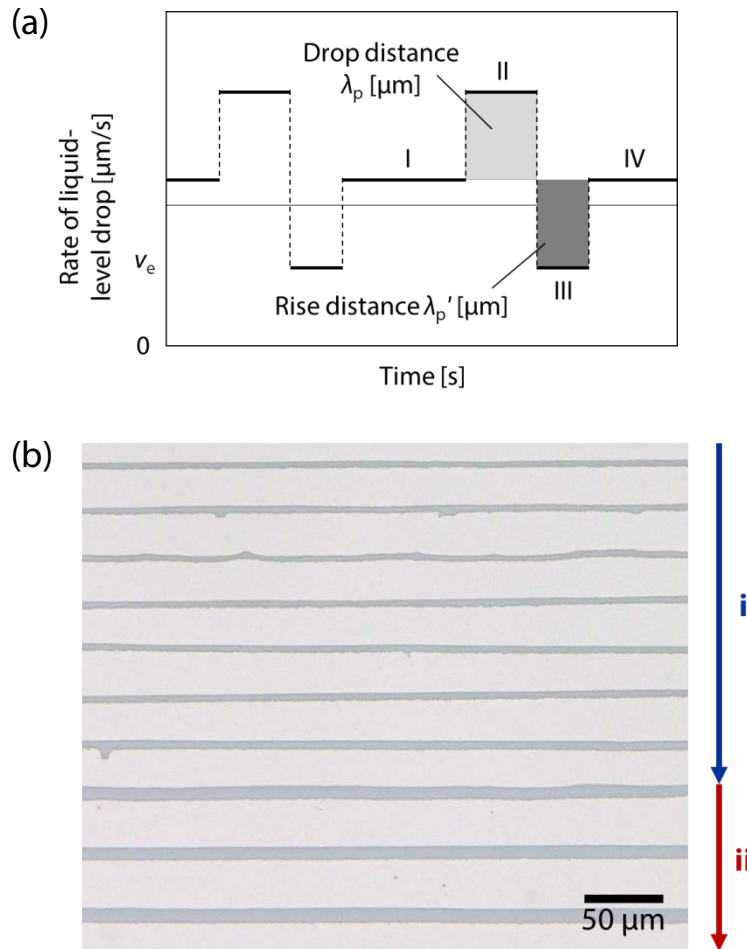


Figure 6.8. (a) Conceptual graph of the liquid-level variation against time used to narrow the line space. (b) Optical micrograph of a stripe pattern fabricated from a 120 nm silica suspension of $\phi = 2.0 \times 10^{-5}$ at $\tau_p = 65$ s, $\lambda_p = 100$ μm , and $\lambda_p' = 90$ μm . The stripes labeled as i were obtained using the combination of the liquid-level drop and rise, whereas the stripes labeled as ii were fabricated using the normal CSA without LLM.

細線の形成(期間 I, Fig. 6.8a)を, 距離 λ_p だけ液面を瞬間的に降下することによってメニスカスを切断し, 停止させた(期間 II)。本操作では, このまま次の粒子細線の形成が始まる前に, 溶液を注入することで, 再び液面を λ_p' だけ上昇させて(期間 III), 次の粒子細線を形成させた(期間 IV)。この操作により, 細線間隔 S は,

$$S = (v_e - v_c)\tau_p + \lambda_p - \lambda_p' \quad (6.3)$$

のように λ_p' だけ小さくなると予想される。粒径 120 nm のシリカ粒子を用いて, $\phi = 2.0 \times 10^{-5}$, $\tau_p = 65$ s, $\lambda_p = 100 \mu\text{m}$, $\lambda_p' = 90 \mu\text{m}$ の条件で作製したストライプ構造の光学像を Fig. 6.8b に示す。液面上昇操作を加えて作製したストライプ構造 (i) は, 通常に移流集積法によって形成されたストライプ構造 (ii) に比べて細線間隔が狭くなっていることが確認できた ($\sim 24 \mu\text{m}$)。ここで, ストライプ (i) の細線幅がストライプ (ii) に比べて狭くなっているのは, 粒子細線の形成を液面の降下操作により途中で停止させたためである。現状としては, 本操作によって作製できる最小の細線間隔はおよそ $20 \mu\text{m}$ である。さらに液面上昇距離 λ_p' を増加させると, 一度切断したメニスカスの先端が再び上の粒子細線に吸収され, 停止させたはずの細線の成長が再開することを直接観察により確認した。これを防ぎ, さらに間隔を狭めるためには, より精密な液レベルの操作が必要である。しかしながら, 以上の結果は, CSA-LLM 法が, 液面を降下させた後さらに上昇させるという操作によって, 細線間隔を狭くすることが可能であることを示している。

3.4. CSA-LLM 法の汎用性とスケーラビリティ

CSA-LLM 法は, ストライプ構造の細線幅および間隔の制御以外にも, プロセスの観点から, 以下のような重要な優位性を有している。通常に移流集積法では液面の下降を蒸発に頼っていたために, 作製速度が遅いことが問題であったのに対して, 本手法は, 液面下降の大部分をポンプによる吸引によって瞬間的に行った結果, 作製時間を大幅に短縮することが出来た。また, プログラム操作による正確な周期でのメニスカス切断により, 従来の方法に比べて構造の乱れや欠陥が少ない, 均一なパターン形成を基板全面に作製することが可能となった。これらは, プロセスのスケールアップを図る上で極めて重要な改善である。さらに, 本手法は(短時間で沈降しない粒子については)粒子種によらず適用可能であり, かつ, 基板に対しても, 化学的, 物理的なテンプレートが必要とせず, 接触角がおよそ 30° 以下であれば粒子を配列させることが可能であり, 粒子および基板の双方に対して高い汎用性を有するといえる。

これらの優位性を活かし, 本手法と二段階移流集積法(第 5 章)を組み合わせ, これまでに用いた基板よりも大きい範囲に格子構造の作製を試みる。基板には, $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ に切断したポリエチレンテレフタレート(PET)板を用い, 粒径 10–15 nm の銀粒子を $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$, $T = 50^\circ\text{C}$ の条件下で集積し, 格子構造を作製した (Fig. 6.9)。Fig. 6.9b,c は, 第一ステップ, 第二ステップともに序盤に形成された部分 (b) と終盤に形成された部分 (c) の光学像であるが, どちらも規則的な格子構造が形成されていることより, 基板全面にわたって均一に格子構造が形成されたと考えられる。また, そ

れと同時に、その作製時間をおよそ 10 分の 1 以下に短縮することに成功した。以上の結果は、CSA-LLM 法の高い汎用性とスケーラビリティを証明するものであり、本法の様々な分野における適用可能性を示している。

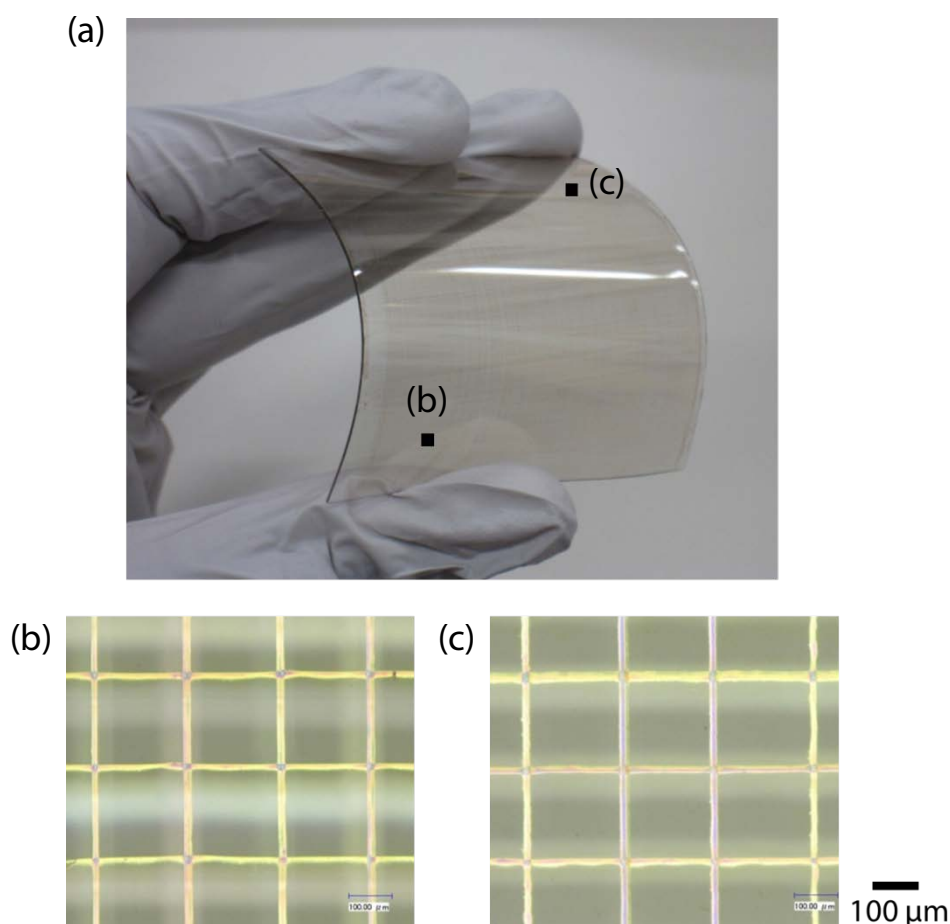


Figure 6.9. (a) Photograph and (b,c) optical micrographs of a large-sized grid network pattern of silver nanoparticles that was fabricated on the 5 cm × 5 cm PET substrate from a 10–15 nm silver nanoparticle dispersion of $\phi = 1.0 \times 10^{-5}$ by combining the CSA-LLM technique with the two-step CSA technique.

4. 結言

本章では、コロイド溶液の周期的な吸引(注入)によって液レベルを降下(上昇)させる、液レベル操作式移流集積法(Convective self-Assembly with liquid-level manipulation, CSA-LLM)を開発し、従来の移流集積法では作製が困難であった様々な周期性(細線幅と間隔)を有したストライプ構造の作製を行った。さらに、種々の操作因子が周期構造に及ぼす影響を検討し、予測モデ

ルの構築を行った。粒子細線の幅は形成時間に対してほぼ線形に増加し、また、その速度は粒子濃度に比例し、層数に反比例することを明らかにした。この結果は、均一な粒子膜の形成と同様の傾向を示しており、粒子膜の形成に対して提案されたモデル式によって本プロセスも良好に表されることを見出した。一方、細線間隔は直感に反して、吸引による液面降下距離より広くなったが、これは粒子膜の成長速度と蒸発による液面下降速度との差に因ることを明らかにした。前章で明らかにした粒子細線の形成機構を考慮に入れて細線間隔の予測モデルを構築し、実験結果と一致することを示した。以上により、ストライプ構造の細線幅と間隔をそれぞれ設計し、作製することが可能となった。

液レベル操作を二段階移流集積法(第5章)と組み合わせ、銀粒子の格子状構造を $5 \times 5 \text{ cm}^2$ の範囲に均一に作製することに成功した。CSA-LLM 法は、所望の周期性を有するストライプおよび格子状の粒子配列膜を、簡便かつ低コストな装置と操作によって、粒子によらずに作製できることから、多様な分野において応用展開が可能である。本研究では、温度の影響については詳細な検討を行っていないものの、温度が高いほど、蒸発は加速され、メニスカス先端に運ばれる粒子の数が増加するために粒子細線の成長が速くなるという結果が得られており、本手法の更なる高速化が可能であると期待できる。

5. 引用文献

- (1) Diao, J. J.; Sun, J.; Hutchison, J. B.; Reeves, M. E. Self Assembled Nanoparticle Wires by Discontinuous Vertical Colloidal Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 103113.
- (2) Huang, J.; Fan, R.; Connor, S.; Yang, P. One-Step Patterning of Aligned Nanowire Arrays by Programmed Dip Coating. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2414-2417.
- (3) Kim, H. S.; Lee, C. H.; Sudeep, P. K.; Emrick, T.; Crosby, A. J. Nanoparticle Stripes, Grids, and Ribbons Produced by Flow Coating. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4600-4604.
- (4) Farcau, C.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ressler, L. Tunable Conductive Nanoparticle Wire Arrays Fabricated by Convective Self-Assembly on Nonpatterned Substrates. *ACS Nano* **2010**, 4, 7275-7282.
- (5) Farcau, C.; Sangeetha, N. M.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ciuculescu-Pradines, D.; Ressler, L. High-Sensitivity Strain Gauge Based on a Single Wire of Gold Nanoparticles Fabricated by Stop-and-Go Convective Self-Assembly. *ACS Nano* **2011**, 5, 7137-7143.

第 7 章 結論

コロイド粒子をビルディングブロック(構成要素)として捉え、規則的に集積させることにより新たな機能性材料を創出するためには、コロイド粒子の「自己集積」を効果的に利用することが重要な鍵となる。粒子がパターン状に配列した集積構造体は幅広い分野においてその応用の可能性が注目を集めているものの、その作製には、一般に基板上に予め作製したテンプレートに沿って粒子を配列させていくというアプローチが取られるため、プロセスは煩雑かつ高コストなものとなることが多く、また作製可能な範囲が制限されるといった問題がある。工学的観点からは、テンプレートを用いることなく、自己集積プロセスのみによって、連続的な粒子配列が可能な手法が望ましい。このような背景から、本論文では、蒸発に誘起される溶媒の対流により粒子を自己集積させる「移流集積法」に着目し、テンプレートフリーなコロイド粒子のパターン状配列手法の確立を目指した。

本論文ではまず、移流集積法によって形成される周期構造について、粒子濃度や粒子種、粒径といった因子が構造形成に及ぼす影響を系統的に調べ、パターン状周期構造の形成機構の解明を試みた。

第 2 章では、移流集積法によるストライプ構造の形成過程について検討を行った。粒子径や粒子種、形状が異なる粒子を用いてストライプ構造を作製し、本構造が、連続膜の形成される粒子濃度よりも低い濃度条件下において一般に形成されることを見出した。粒子濃度および粒径を系統的に変化させてストライプ構造を作製した結果、粒子細線の幅および層数は粒子濃度の増加に伴って増大し、一方、細線間隔は粒子濃度に対しては一定で、細線厚さの増加とともに増大することが明らかとなった。このような傾向は、粒子細線からメニスカスが外れることで周期構造が形成するという従来のモデル(depinning モデル)では説明できなかったが、Watanabeらのメニスカスの形状変化に着目したモデルによって定量的に説明可能なことを確認した。さらにこのモデルを発展させて、粒子細線の幅と層数の粒子濃度に対する変化を表すモデル(Eqs. 2.10–13)を提案した。

第 3 章では、移流集積法によるストライプ構造形成過程の直接観察を行った。単色光の光源を使用して得られた光の干渉縞パターンを解析することにより、初めて、ストライプ構造形成に伴うメニスカス形状の経時変化を定量的に表すことに成功した。蒸発の進行に伴い、Young-Laplace 式に従ったまま下に引き伸ばされたメニスカスは、ある限界において Young-Laplace 式から大きく外れて凹み始め、瞬時に破断する現象を見出した。温度、粒子細線の層数を変化させた時のメニスカスの切断挙動を比較することにより、メニスカスのこのような動的な変形は先端部における溶媒の対流の存在に因るものであることを明らかにした。すなわち、対流が速いほどメニスカスを凹ませようとする作用が大きく働き、メニスカスの切断が加速化される。これより、粒子細線の層数の増加に対しては、流路が広がり対流の線速が小さくなったことで、メニスカスはより長く引き伸ばされるために、形成される細線間隔が増大すると説明できた。

第 4 章では、ストライプ構造が形成される粒子濃度(典型的には 10^{-6} – 10^{-3} 付近)よりもさらに 1 オ

オーダーほど低い粒子濃度条件下において、粒子のドット状集積体が周期的に配列した高次の階層構造(ライン状ドット構造)が自発的に形成されることを見出した。この構造は、ストライプ構造と同様に、粒子種や粒径によらず形成されることを示した。粒子濃度や温度が構造に及ぼす影響を調べ、また形成過程を直接観察することにより、次のような形成過程を明らかにした。 10^{-7} 程度の低い粒子濃度条件では、メニスカス先端に運び込まれる粒子が少ないため、均一な細線が形成されず、近傍の粒子同士が集積体を形成していく。離散的に形成された集積体は、メニスカスを保持するものの、細線全体で保持するストライプ構造に比べて保持力が弱いので、メニスカスが外れやすく **depinning** 現象のような切断が起こる。さらに、金粒子で作製したライン状ドット構造を用いて **SERS** 測定を行い、各々のクラスターが **SERS** 活性を有することを確認し、応用展開の可能性を示した。

ここまでで得られた知見を活かし、以降では、移流集積法によるストライプ構造作製手法の発展および制御手法の導入を図った。

第5章では、多様な応用展開が期待できるネットワーク状配列を可能にする手法として、ストライプ構造形成を基板の向きを 90° 回転させて二度行う「二段階移流集積法」を開発し、縦横に粒子細線が並んだ格子状ネットワークの作製を行った。交点の構造に注目したところ、単層かつ縦横の細線が粒界なく接合されており、粒子濃度の増加に伴って特徴的な変化を示すことを見出した。これは、第二ステップにおいて縦の細線があることによって細線に向かう対流が生じ、粒子が優先的に集積しようとする一方、細線によって変形されたメニスカスが粒子の堆積可能な空間を制限するためであることを明らかにした。種々の粒子を用いて格子構造を作製し、二段階移流集積法が粒子に対して高い汎用性を有していることを示した。さらに、格子構造の応用の一例として、銀ナノ粒子の格子ネットワーク構造から透明導電膜を作製した。

第6章では、溶液の吸引(注入)によって液面高さを制御する「液レベル操作式移流集積法」を開発し、構造周期の自在な制御を可能にした。種々の操作因子が構造に及ぼす影響について検討し、第2章、第3章で明らかにしたストライプ構造形成機構を考慮に入れた予測モデル(Eqs. 6.1, 6.2)を構築した。これにより、所望の周期構造を設計通りに作製することが可能となり、また、蒸発のみに頼っていた従来の(液レベル操作を行わない)移流集積法に比べて作製時間を $1/10$ 以下にまで短縮することに成功した。

今後は、本研究で提案したこれらの手法を用いてどのような応用展開を行っていくかが重要である。第4章で述べた **SERS** 活性基板や第5章で述べた透明導電膜など、様々な応用が期待できるが、その中でも特に注目すべきなのは、以下に示すような移流集積法を用いることによって初めて実現される新たな材料創製である。

1. 機能性微粒子の中には、インクジェットプリンティング技術などでは配列が困難なほど低濃度の状態でのみ合成・保存が可能なものが存在する。このような粒子を蒸発の過程で濃縮し、基板上に規則配列させるには移流集積法が極めて有効である。
2. 第5章で述べたように、異なる粒子を一枚の基板上に規則配列可能な手法はごく限られている。それらと比べても、二段階移流集積法によるハイブリッド型格子構造の作製は非常に簡便

であり、新規のセンサー基板や電子材料への応用が期待できる。

3. 本研究では、基板として平板状の基板のみを用いたが、移流集積法は鋭角の接触角を持つメニスカスが形成されさえすれば、原理的には曲面や多少の凹凸を持つ基板に対しても粒子の配列が可能である。例えば、Abkarian らや Lin らが毛細管内部へコロイド粒子をストライプ状に配列させたように、従来の粒子配列法では作製が困難な基板への配列についても検討を行う必要がある。
4. 移流集積法は生体分子などのソフトなコロイド粒子に対しても適用可能である。そこで、液レベル操作型移流集積法を用いることにより、これまで困難とされてきたソフトなコロイド粒子の周期パターン状配列が非常に簡便なプロセスで実現できると考えられる。

以上のような応用展開を図っていく上で、さらに検討すべき課題も残されている。一つは、粒子集積過程の更に詳細な解明である。本論文では、第 2 章及び第 6 章において、蒸発速度は粒子細線の成長に関わらず一定としてモデル化を行った。しかし、厳密には粒子膜が成長するほど蒸発部長さが増大し、粒子の移流量と共に成長速度も増加していくと推察される。そのため、移流集積過程を更に厳密に制御するためには、粒子細線の非線形的な成長を表現したモデルの構築が必要であると考えられる。また、第 3 章および第 4 章で明らかにしたように、周期構造形成の鍵であるメニスカスの切断挙動は動的な現象であり、更なるメカニズム解明のためには、流体力学を含む計算機シミュレーションと実験、双方からの複合的なアプローチが必要であると考えられる。もう一つは、プロセスの高速化である。接触線方向については基板を大きくするのみで形成時間に変化がないのに対して、接触線の下降方向については基板の長さに比例して形成時間が長くなる。液レベル操作型移流集積法により形成速度が 10 倍程度に増加したものの、実用化を実現するためには更なる高速化が望まれる。そこで、溶媒の選定や作製温度の上昇、送風による気液境膜厚さの減少、湿度の制御など、メニスカス先端における蒸発について検討を行う必要がある。

以上のようにいくつかの検討課題が残ってはいるものの、本研究において、移流集積現象の理解に基づいて開発したコロイド粒子のパターン状配列手法、二段階移流集積法および液レベル操作型移流集積法は、従来のコロイド粒子パターン状配列手法に比べて、シンプルかつ低コストであり、また粒子や基板に対する汎用性およびスケラビリティに優れた、自己集積現象の有する優位性が存分に発揮されたプロセスであり、今後、様々な分野にわたる応用展開が期待できる。

使用記号

A	ビーカー内の溶液の断面積	$[\text{m}^2]$
d	粒径	$[\text{m}]$
E	層数の変化が起こる条件を決めるパラメーター	$[-]$
g	重力加速度	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-2}]$
H	接触線と液面との距離(メニスカス高さ)	$[\text{m}]$
h	粒子細線(膜)の厚さ	$[\text{m}]$
h_w	液膜厚さ	$[\text{m}]$
i	層番号	$[-]$
j_e	単位蒸発部長さあたりの溶媒の蒸発速度	$[\text{m}^2 \cdot \text{m} \cdot \text{蒸発部}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
K	蒸発に関するパラメーター($= \beta j_e l$)	$[\text{m}^2/\text{s}]$
k	粒子細線(膜)の層数	$[-]$
l	蒸発部長さ	$[\text{m}]$
n	粒子細線(膜)の層数	$[-]$
n_w	水の屈折率	$[-]$
R	メニスカスの曲率半径	$[\text{m}^{-1}]$
S	粒子細線の間隔	$[\text{m}]$
S_1	単層の粒子細線の間隔	$[\text{m}]$
S_k	k 層の粒子細線の間隔	$[\text{m}]$
s	メニスカス上の長さ	$[\text{m}]$
T	温度	$[\text{°C}]$
t	時間	$[\text{s}]$
t_1	単層の粒子細線一本の形成に要する時間	$[\text{s}]$
v_c	粒子細線(膜)の成長速度	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
$v_{c,n}$	n 層の粒子細線(膜)の成長速度	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
v_e	蒸発による液面下降速度	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
V_p	液面操作式移流集積法における吸引量	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
W_1	単層の粒子細線の幅	$[\text{m}]$
w_i	k 層の粒子細線形成において, i 層膜部分の幅	$[\text{m}]$
W_k	k 層の粒子細線の幅	$[\text{m}]$
ΔH_k	k 層の粒子細線形成において, k 層目の形成が始まるまでのメニスカス高さの変化	$[\text{m}]$
β	溶媒の対流に対する粒子の相対速度に関するパラメーター	$[-]$

γ	表面張力	$[\text{N} \cdot \text{m}^{-1}]$
ε	粒子細線(膜)の空隙率	$[-]$
θ	メニスカスが垂直方向となす角(見かけの接触角)	$[\circ]$
θ_0	基板の接触角	$[\circ]$
λ_p	液面操作式移流集積法における液面降下距離(= V_p/A)	$[\text{m}]$
λ_p'	液面操作式移流集積法における液面上昇距離	$[\text{m}]$
ρ^s	溶液(水)の密度	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
ρ^{air}	空気の密度	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
τ_p	液面操作式移流集積法における細線形成時間 (= 吸引間隔)	$[\text{s}]$
$\tau_{p,i}$	液面操作式移流集積法において, i 層膜部分の形成時間	$[\text{s}]$
φ	メニスカス表面が水平方向となす角	$[\circ]$
ϕ	粒子濃度	$[\text{m}^3\text{-粒子}/\text{m}^3\text{-溶液}]$
ϕ_1	二段階移流集積法において, 第一ステップの粒子濃度	$[\text{m}^3\text{-粒子}/\text{m}^3\text{-溶液}]$
ϕ_2	二段階移流集積法において, 第二ステップの粒子濃度	$[\text{m}^3\text{-粒子}/\text{m}^3\text{-溶液}]$

謝辞

本論文は、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻界面制御工学研究室において、平成 20 年 4 月から 5 年に渡って従事してきた研究の成果をまとめたものです。本研究を進めるにあたり、数多くの方々のご支援を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

平成 19 年 4 月に、学部 4 回生として、界面制御工学研究室に配属されてからの 6 年間、終始格別なる御指導を賜りました京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 宮原稔教授に心より御礼申し上げます。宮原先生には、研究の進め方はもとより、発表の仕方や論文の書き方など熱心かつ丁寧に御教授して頂き、また数々の国内外における学会で発表する機会を与えて頂きました。博士後期課程進学を決心する最後の決め手となりましたのは先生から頂いた御言葉であり、また、それは進学後においても私の支えでありました。これからも研究者として歩んで行こうと決心した理由の一つもやはり先生の言葉であります。先生がお示し下さった研究者、教育者としての姿勢・思想を貴重な財産に、京都大学化学工学専攻の卒業生として、宮原研究室の卒業生として、その名に恥じない研究者、教育者を目指してこれからも精進していく所存です。

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 大嶋正裕教授ならびに京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 山本量一教授には、本論文を完成させるにあたり多くの貴重な御指導と御助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。

メルボルン大学化学・生物工学専攻 Xuehua Zhang 博士には、平成 23 年 1-2 月の間、研究室に滞在させていただきました。Zhang 博士は私の拙い英語にも関わらず懸命に理解しようと努めながら、真剣に議論を交わして下さいました。また、マイクロコンタクトプリンティング技術、自己組織化単分子膜の作製手法をご教授頂いたうえ、本研究で使用したグラフェンも御提供頂きました。深く御礼申し上げます。

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 田中秀樹講師には、本研究を進めるにあたり、示唆に富んだ御助言を賜りました。私が学部 4 回生のときに初めて従事した研究は田中先生との研究でした。計算機シミュレーションのことを全く知らない私に熱心かつ丁寧に御指導頂きました。その時に田中先生にご教授頂いた研究への取り組み方は本研究を行う際においても重要なものでありました。厚く御礼申し上げます。

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 渡邊哲助教には、日常の議論を通じて本研究に関するあらゆる事に対して多大なる御指導を賜りました。それに加えて、研究の進め方、まとめ方、学会発表の仕方、論文の執筆など研究者として必要な事の多くを先生から御指導頂きました。今こうして博士論文を書き終えようとしている私があるのは、渡邊先生が研究のやりがいと面白さを常

に私に示してくださり、辛抱強く付き合っ下さったからに他なりません。先生の隣の席で学んだことを忘れずに、これから研究者の道を歩んで行きます。

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻界面制御工学研究室においては、幸運なことに数多くの先輩、友人、後輩たちとの出会いに恵まれ、非常に充実した研究室生活を送ることが出来ました。本当にありがとうございました。特に、博士後期課程進学に際して多くの御助言を頂きました杉山隼人氏、山本大吾氏、私に初めて移流集積法を教えて頂きました市川裕介氏、本研究を進めるにあたり卒業論文を大いに参考にさせて頂きました山本尚志氏に御礼申し上げます。

移流集積という複雑な自己集積現象に翻弄されながらも共に研究に取り組んだ、新井佑一朗氏、花房竜也氏、稲田洪太郎氏、渡部純士氏、小西剛嗣氏に御礼申し上げます。

本研究室秘書の後藤葉子氏には、事務手続き等で多くのご支援を賜りました。それに加えて、研究の合間に様々な貴重なお話を頂きました。深く感謝いたします。

最後になりましたが、私の博士後期課程進学を快く承諾し、あらゆる面で私を温かく見守り続けてくれた両親に心より感謝いたします。少し時間はかかるかもしれませんが、これから恩返しをしていきたいと思っておりますので、健康にだけは気をつけて待っていて下さい。

本研究に関する著者の発表論文

学術論文

1. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Direct Observation of Colloidal Stripe Pattern Formation through Convective Self-Assembly Process,” **in preparation**
(第 2 章および第 3 章に相当)
2. Satoshi Watanabe, Yasushi Mino, Yusuke Ichikawa, and Minoru T. Miyahara, “Spontaneous Formation of Cluster Array of Gold Particles by Convective Self-Assembly,” *Langmuir*, **28**, 12982-12988 (2012)
(第 4 章に相当)
3. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Fabrication of Colloidal Grid Network by Two-Step Convective Self-Assembly,” *Langmuir*, **27**, 5290-5295 (2011)
(第 5 章に相当)
4. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Colloidal Stripe Pattern with Controlled Periodicity by Convective Self-Assembly with Liquid-Level Manipulation,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 3184-3190 (2012)
(第 6 章に相当)
5. 花房 竜也, 三野 泰志, 渡邊 哲, 宮原 稔, “液レベル制御式移流集積法を用いた金ナノ粒子自己集積膜の構造制御,” 粉体工学会誌, **49**, 356-361 (2012)
(第 5 章および第 6 章に相当)

国際会議

1. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Grid Pattern Formation of Colloidal Particles by Using Convective Self- Assembly,” International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS 2010), Chiba, Japan (September 2010)
2. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Fabrication of Lattice Patterned Array of Colloidal Particles by Using Two-Step Convective Assembly Method,” 9th Korea-Japan Symposium on Materials & Interfaces, Yeosu, Korea (November 2010)
3. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Fabrication of Grid Patterned Array of Colloidal Particles by Using Two- step Convective Assembly,” Core-to-Core 2010 World Network Seminar on Advanced Particle Science and Technology, Kyoto, Japan (November 2010)
4. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Fabrication of Colloidal Grid Network by Two-Step Convective Self-Assembly,” The 6th Joint China/Japan Chemical Engineering Symposium (CJCES), Wuhan, China (June 2011)
5. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “In-situ Observation of Convective self-Assembly Process of Colloidal Particles,” 12th Australia-Japan Colloid & Interface Science Symposium, Cairns, Australia (November 2011)
6. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Controlling Periodicity of Colloidal Stripe Pattern by Programmed Convective Self-Assembly Method,” 14th APCCChE Congress, Singapore (February 2012)
7. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Direct Observation of Colloidal Stripe Formation in Convective Self-Assembly Process,” International Association of Colloid and Interface Scientists Conference (IACIS 2012), Sendai, Japan (May 2012)
8. Yasushi Mino, Satoshi Watanabe, and Minoru T. Miyahara, “Direct Observation of Colloidal Pattern Formation in Convective Self-Assembly,” 86th ACS Colloids and Surfaces Symposium, Baltimore, MD, USA (June 2012)

